I.
ÜBER DIE OXYDATION VON JOD MIT OZON

II.
HYDRODERIVATE DES CHINDOLINS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRANZ ROHNER
AUS BASEL.

BASEL
BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & Co.
1910.

I.

ÜBER DIE OXYDATION VON JOD MIT OZON

II.

HYDRODERIVATE DES CHINDOLINS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRANZ ROHNER
AUS BASEL.

ACAD.
LAUD.BAT.
BIBL.

BASEL
BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & Co.
1910.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. R. Nietzki.

Basel, den 1. November 1910.

Prof. Dr. Aug. Hagenbach,
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0023

ERSTER TEIL:

OXYDATION VON JOD MIT OZON.

Einleitung.

In der Literatur finden sich eine ganze Reihe von Sauerstoffverbindungen des Jods beschrieben, von denen allerdings eine grosse Anzahl als zweifelhaft, mit Fragezeichen versehen, in die betreffenden Handbücher [1]) aufgenommen wurde. Es handelt sich hier hauptsächlich um die zwischen der unterjodigen Säure und der Jodsäure stehenden Körper, die zum grössten Teil von *Millon* [2]) und *Kämmerer* [3]) dargestellt wurden, und zwar einerseits durch Reduktion von Jodsäure, anderseits durch Oxydation von Jod mit Salpetersäure. In neuerer Zeit hat *Chrétien* [4]) einzelne dieser Produkte einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Neben den erwähnten Verbindungen existiert noch eine Reihe anderer, die durch direkte Oxydation von trockenem Jod mittels Ozon erhalten worden sind. Diese letzteren Verbindungen näher zu studieren, ihre Oxidationsstufen aufzuklären und ihre Beziehungen zu den *Millon*'schen Oxyden zu ermitteln, stellte ich mir zur Aufgabe.

Die erste Beobachtung der Oxydierbarkeit des Jods durch Ozon machte schon *C. F. Schönbein* [5]) im Jahre 1846. Trotz der äusserst einfachen Hilfsmittel, die *Schönbein* zur Verfügung standen, beobachtete er doch vollkommen richtig die Zersetzung des entstandenen Oxyds in Jod und Jodsäure durch Einwirkung von Feuchtigkeit. Später befasste sich *J. Ogier* [6]) mit der Untersuchung der Oxydationsprodukte von Ozon und Jod. Er beschreibt den erhaltenen Körper, als ein niederes Jodoxyd von

[1]) Auch in die neueste Auflage von *Gmelin-Kraut,* vergl. Bd. I, Abt. II (1909), S. 340 ff.

[2]) Ann. Chim. phys. (3) **12,** S. 336 (1844); Journ. f. prakt. Chem. (I) **34,** S. 316, 321, 337.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. (I) **83,** S. 65 (1861).

[4]) Compt. rend. **123,** 814 (1896).

[5]) Ber. über die Verhandl. der Naturforsch.-Ges. in Basel, **7,** 23 (1847).

[6]) Compt. rend. **85,** 967 (1877); **86,** 722 (1878).

der Formel J_2O_3, das sich durch seine sofortige Zersetzung an der feuchten Luft in Jod und Jodsäure auszeichnet. Neben diesem Oxydationsprodukt erhält *Ogier* aber noch sämtliche Oxydationsstufen bis zu Jodsäureanhydrid, ja, er will sogar noch das Anhydrid einer Perjodsäure erhalten haben. Die *Ogier*'sche Versuchsanordnung war allerdings nicht dazu geschaffen, die Möglichkeit der Isolierung eines einheitlichen Körpers zu gestatten. Bei ihm wirkte frisches Ozon auf schon oxydiertes Jod ein, so dass die Entstehung des höchsten Oxydationsproduktes, des Jodsäureanhydrides nicht zu vermeiden war. Andererseits war das Umhüllen von unverändertem Jod durch oxydierte Teile nicht ausgeschlossen, so dass das wirkliche Reaktionsprodukt zum Teil mit freiem Jod, zum Teil mit Jodsäure verunreinigt war. Eine Trennung war nur auf mechanischem Wege möglich, was aber bei der grossen Empfindlichkeit des Stoffes gegen Feuchtigkeit unvermeidliche Zersetzung in sich schliesst. Auch waren die *Ogier* mit den damaligen nur niedrigprozentiges Ozon liefernden Apparaturen zugänglichen Mengen des Körpers sehr gering, so dass auch geringfügige Zersetzung grossen Einfluss auf das Analysenresultat ausüben musste. *Ogier* spricht selbst die Überzeugung aus, dass seine Substanzen Gemische seien, die wahrscheinlich bis zu 12% Jodsäure enthalten.

Ich glaubte nun, unter Benützung der Erfahrungen von *Harries,* die in seinen bekannten Arbeiten[1]) über die Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen niedergelegt sind und die die Verwendung des Ozons als Oxydationsmittel sehr gefördert haben, die Oxydation des Jods in *gelöstem* Zustande vorteilhafter zu gestalten, als dies *Ogier* gelang. Ich konnte annehmen, dass bei Verwendung eines organischen Lösungsmittels, das von Ozon nicht verändert wird und das Jod genügend löst, in dem aber die Oxydationsprodukte unlöslich sind, eine weitere Oxydation des zuerst gebildeten Jodoxyds verhindert würde. In der Tat führte die Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel zu einem guten Resultat, wie meine im folgenden beschriebenen Versuche zeigen.

[1]) Ann. d. Chem. **343,** 311 (1905).

Ein kurzer Bericht über die erzielten Resultate ist vor Jahresfrist veröffentlicht worden.[1])

Darstellung des Jodoxydes.

Ein erster qualitativer Versuch, wobei ich Ozon auf eine Lösung von Jod in Chloroform einwirken liess, überzeugte mich von dem Erfolg der angewandten Methode. Bald nach Beginn der Einwirkung des Ozons schieden sich rötliche Flocken aus und die Lösung wurde zusehends heller. Als die Lösung nur noch schwach rot gefärbt war, unterbrach ich die Reaktion und wollte das gebildete feste Oxydationsprodukt absaugen, da beobachtete ich sofort die grosse Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit, wodurch die Isolierung sehr erschwert wird. Denn auf dem Filter bekam ich schliesslich nichts, als eine braunschwarze, klebrige Masse, der Körper hatte sich schon völlig zersetzt.

Es galt nun die Versuchsanordnung so zu treffen, dass unter möglichst vollständigem Ausschluss der Luftfeuchtigkeit gearbeitet werden konnte. Eine lange Reihe von Versuchen führte mich nach vielen Misserfolgen schliesslich zu der im Folgenden eingehend beschriebenen Apparatur.

Zur Erzeugung des Ozons diente ein Ozonisator nach *Gottschalk.*[2]) Dieser wurde mit einem Induktorium von *Klingelfuss* betrieben. Als Stromunterbrecher diente ein Simon-Unterbrecher, der in ein grosses Gefäss mit Eiskühlung gestellt wurde. Die ganze Anlage war unter Einschaltung eines passenden Widerstandes an das städtische Gleichstromnetz von 220 Volt angeschlossen. Bei einem Verbrauch von 2—2½ Amp. wurde ein 6—8%tiges Ozon erzeugt, wobei der Sauerstoffstrom so reguliert war, dass in 14—16 Minuten ein Liter Gas durchströmte. Der verwendete Sauerstoff war komprimierter Luftsauerstoff, der vor

[1]) Ber. **42**, 4093-4100.

[2]) Journ. für prakt. Chem. (2) **73**, 497 (1900).

dem Eintritt in den Ozonisator zur vollständigen Trocknung eine Schwefelsäure-Waschflasche passierte.

Als Behälter für die Jodlösung diente ein zylindrisches Gefäss von der Form eines grossen Reagenzglases von ungefähr 120 ccm Inhalt. Das zylindrische Gefäss ist mit einem gut paraffinierten, doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein gebogenes Glasrohr, das mit einem Glasschliff direkt mit dem Ozonisator verbunden ist und bis auf den Boden des Zylinders reicht. Durch die andere Bohrung führt ein Glasrohr auf den Boden eines zweiten, dem ersten gleichen, zylindrischen Gefässes, das ebenfalls mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossen ist. Alle verwendeten Korke waren sehr sorgfältig mit Paraffin durchtränkt; unterlässt man das Paraffinieren, so werden die Korke augenblicklich vom Ozon zerstört. Hinter das zweite Gefäss werden noch zwei Chlorcalciumröhren geschaltet, die das Eindringen von Feuchtigkeit in die Apparatur von hinten verhindern sollen. Vom zweiten Chlorcalciumrohr führt ein Gasableitungsrohr in den Abzug, um das unverbrauchte Ozon unschädlich zu machen.

In das erste zylindrische Gefäss wird die Jodlösung eingefüllt. Das zweite bleibt leer und dient zur Condensation des durch den Gasstrom verdampften Chloroforms und Jods. Ursprünglich arbeitete ich ohne das zweite zylindrische Gefäss, indem ich direkt die Chlorcalciumröhren auf das erste leere Gefäss aufsetzte. Bei dieser Arbeitsweise passierte mir aber oft, dass sich das verflüchtigte Jod im Chlorcalciumrohr ansetzte, dort oxydiert wurde und eine Verstopfung des Chlorcalciumrohres veranlasste. Dadurch entstand in den Gefässen ein Überdruck und beim Lösen des Glasschliffes strömte die Flüssigkeit in den Ozonisator zurück. Zur Vermeidung dieses Übelstandes schaltete ich dann das zweite Gefäss ein und kühlte beide Gefässe mit Eiswasser, um die Verdampfung des Chloroforms zu beschränken. Beim Beschicken der Chlorcalciumröhren muss das Chlorcalcium sorgfältig von Pulver getrennt werden, auch dürfen die Röhren nicht wie üblich mit einem Wattebausch beschickt werden, ich verwendete an dessen Stelle ganz wenig Glaswolle. Bei Anwendung von pulverigem Chlorcalcium und Wattebausch ist trotz des

„Sicherheitsgefässes“ Gefahr vorhanden, dass das Rohr verstopft wird.

Zu dem grössten Teil meiner Versuche verwandte ich Chloroform als Lösungsmittel. Wie mich die Erfahrung lehrte, muss das Chloroform, um zu einem guten Resultat zu gelangen, nicht nur vollständig vom Wasser, sondern auch von Alkohol befreit sein. Ich reinigte Handels-Chloroform durch Ausschütteln mit Wasser, Destillieren über Chlorcalcium, nachheriges eintägiges Stehenlassen über Natrium und nochmaliges Destillieren über frischem Natrium. Auch das zur Verwendung gelangende Jod muss durch zweimalige Destillation gereinigt werden.

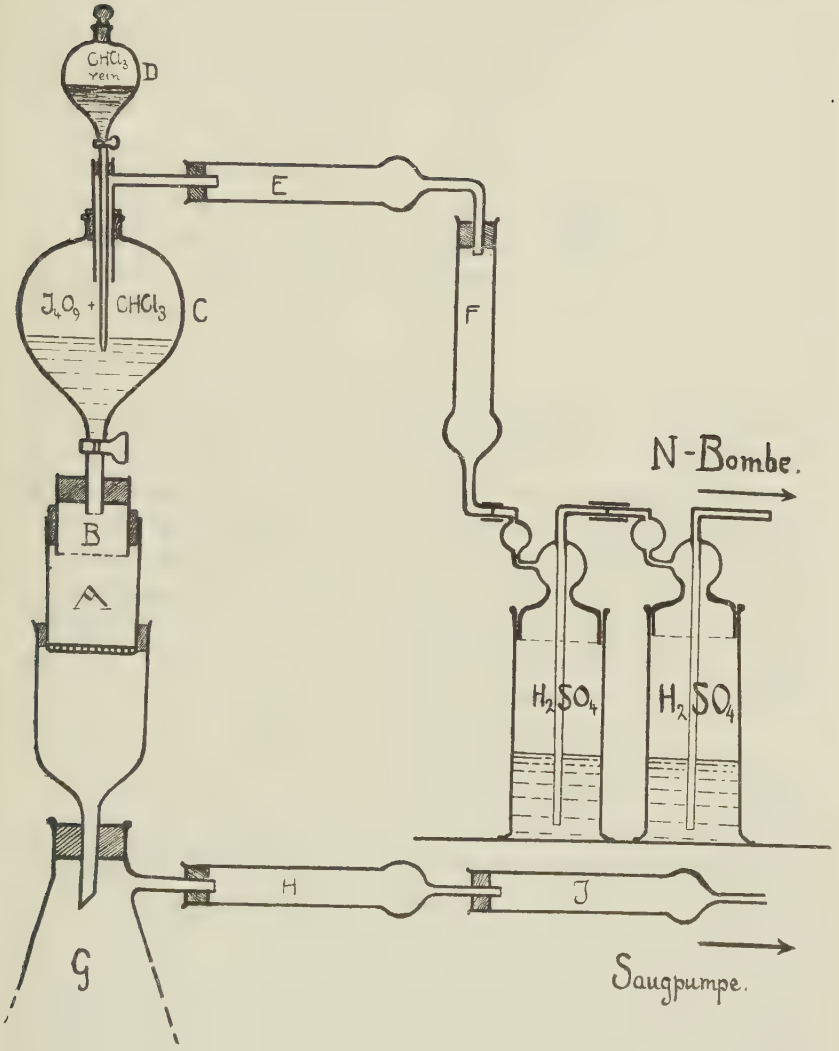
Zunächst probierte ich nun aus, wieviel Zeit nötig war um 1 g Jod vollständig zu entfärben, wobei ich immer die oben angegebenen Bedingungen der Ozonanlage einhielt. Zur vollständigen Entfärbung von 1 g Jod war durchschnittlich 1 ½ Stunde erforderlich. Zu allen weiteren Versuchen, die Material zu Analysen lieferten, wurden 2 g Jod gelöst und 1 ½ Stunde ozonisiert. Auf diese Weise konnte ich eine Weiteroxydation des ausgefällten Körpers am ehesten verhindern. Die 2 g Jod, die ich jeweilen zu einem Versuch anwendete, löste ich in ungefähr 90 ccm Chloroform, so dass das zylindrische Gefäss zu zwei Drittel angefüllt war. Ich wandte die Lösung in dieser Verdünnung an, um die Verdunstung von Jod möglichst herunterzusetzen und um ein Mitkristallisieren von Jod mit den Jodoxydflocken zu verhindern.

Bald nach Beginn des Einleitens von Ozon in diese Jodlösung scheidet sich das Jodoxyd als gelblich-weisser, amorpher Niederschlag aus. Infolge unvermeidlicher Spuren von Feuchtigkeit setzt sich der erste Teil am Rand oberhalb der Lösung an die Glaswand. Der grösste Teil hingegen bleibt als Flocken in der Lösung suspendiert. Bei Anwendung von feuchtem Jod oder gewöhnlichem Chloroform sehen die ausfallenden Flocken rotbraun gefärbt aus und setzen sich zum grössten Teil als schmierige, dunkelgefärbte, unfiltrierbare Masse an den Glaswandungen fest. Nach Unterbrechung der Oxydation, ist es notwendig, dass das gebildete Jodoxyd unverzüglich abgesaugt und zur Trocknung gebracht wird. Versuche, bei denen nur eine Stunde von der Stromunterbrechung bis zur Filtration ge-

wartet wird, liefern ein unbrauchbares, schmieriges Produkt. Es ist aus diesem Grund notwendig, während der Oxydation die Filtriervorrichtung bereit zu stellen. Auf die Filtriervorrichtung ist nun besondere Sorgfalt zu verwenden, denn bei dieser Operation ist es von äusserster Wichtigkeit, den Zutritt von Luftfeuchtigkeit zum Jodoxyd zu verhindern.

Es kostete mich zahlreiche Versuche bis ich zu der, im folgenden zu beschreibenden Apparatur gelangte, die mir, bei richtiger Handhabung, Sicherheit für ein gutes Gelingen der Absaugeoperation gewährte.

Als eigentliches Filter dient ein Goochtiegel von zylindrischer Form. Diese Form ermöglicht das Aufdichten eines eingepassten, 4 cm langen Glasrohres (B), mittels Gummiring. Das Glasrohr, das die Beobachtung der Filtration gestattet, wird mit durchbohrtem Kork verschlossen. In die Bohrung wird ein 250 ccm fassender Scheidetrichter (C) eingesetzt. In die obere Öffnung des Scheidetrichters wird mittels Kork ein T-Rohr eingepasst, in dessem senkrechten Teil ein kleiner Tropftrichter (D) mit Asbest eingedichtet ist. Der wagrechte Teil des T-Rohres ist mit zwei hintereinander geschalteten Chlorcalciumröhren (E und F) verbunden, die ihrerseits mit zwei Waschflaschen, die mit konz. Schwefelsäure beschickt sind, in Verbindung stehen. Der Goochtiegel befindet sich auf einer kleinen Saugflasche (G). Zwischen Saugpumpe und Saugflasche werden zwei Chlorcalciumröhren eingeschaltet, um das Eindringen von Wasserdampf aus der Wasserstrahlpumpe zu verhindern. Die ganze Apparatur steht mit einer Stickstoffbombe in Verbindung, die ermöglicht, dem Schwefelsäuredruck das Gleichgewicht zu halten. Auf diese Weise wird vermieden, dass oberhalb des Filters während des Absaugens ein Unterdruck herrscht, der ein Eindringen von ungetrockneter Luft durch undichte Stellen veranlassen könnte. Die Gefässe werden sämtlich sorgfältig getrocknet und der Apparat, währenddem der Ozonapparat im Betrieb ist, zusammengestellt. Sobald die Oxydation beendet ist, wird der Inhalt des Zylinders unverzüglich in den Scheidetrichter gegossen und derselbe sofort verschlossen. Aus dem Scheidetrichter wird nun der Goochtiegel zur Hälfte gefüllt, und mittels der Saugpumpe schwach gesogen.


CHCl3 rein
D
E
J4O9 + CHCl3
C
F
N-Bombe.
B
A
H2SO4
H2SO4
H
J
G
Saugpumpe.

Entsprechend der abgesogenen Flüssigkeitsmenge wird der Zufluss aus dem Scheidetrichter reguliert und diesem entsprechend der Gasstrom aus der Stickstoffbombe. Es muss vermieden werden, dass die Chloroformlösung im Goochtiegel mit der Gummidichtung des Glasrohres in Berührung kommt. Die Handhabung des Apparates erfordert einige Uebung. Zum Schluss wird der kleine Tropftrichter mit reinem Chloroform gefüllt und sobald der Scheidetrichter leer gelaufen ist, wird mit reinem Chloroform nachgespült und das Jodoxyd auf dem Filter gewaschen, bis das abfliessende Chloroform beinahe farblos ist. Zu langes Waschen muss vermieden werden, da selbst reines Chloroform nicht ohne Einfluss auf das Jodoxyd ist.

Ist der feste Körper ausgewaschen und möglichst vom Chloroform befreit, so wird der Goochtiegel aus den Verbindungen gelöst und der Inhalt desselben durch rasches Umstülpen des Tiegels auf ein Uhrglas und dieses in einen bereitgestellten Vacuumexsiccator gebracht und der letztere unverzüglich evakuiert. Der Exsiccator ist zu unterst mit konz. Schwefelsäure beschickt, zur Aufnahme der Feuchtigkeit. Über dem Schwefelsäuregefäss befindet sich ein solches mit Kalistückchen zur Aufnahme der Joddämpfe. In einem letzten Gefäss werden noch feine Paraffinschnitzel in den Exsiccator gebracht zur Absorption des Chloroforms. Die Gefässe mit den Absorptionsmitteln und das Uhrglas mit dem Jodoxyd werden auf gläsernen Dreifüssen übereinander angeordnet. Der Exsiccator wird mit einem dunklen Papier umhüllt um den Einfluss des Lichtes auszuschliessen. Nach Stehenlassen über Nacht, wurde das Jodoxyd in ein Wägefläschchen, mit tadellos eingeschliffenem Stöpsel, gefüllt und gewogen. Nach der Wägung wird das Wägeglas wieder in den Exsiccator gebracht und nach je 24 Stunden einer neuen Wägung unterworfen, bis eine annehmbare Gewichtskonstanz erreicht wird, was gewöhnlich 5—6 Tage dauerte. Ich lasse im Folgenden eine solche Gewichtskonstanztabelle folgen, dieselbe gehört zu einem Produkt, dessen Analyse ich später noch als Analyse 5 angeben werde.

Gewicht des Wägefläschchens . . = 21,5704 g
Anfängliches Gewicht der Substanz = 0,5271 g.

Zeit	Gewicht	Gewicht der Substanz	Differenz in	
Std.	g	g	g	%
24	22,0975	0,5271		
			0,0041	0,77
48	22,0934	0,5230		
			0,0005	0,09
72	22,0929	0,5225		
			0,0011	0,20
96	22,0918	0,5214		
			0,0004	0,07
120	22,0914	0,5210		
			0,0005	0,09
144	22,0909	0,5205		

Das so getrocknete Jodoxyd stellt ein schwach rötlich gefärbtes, amorphes Pulver dar, das beim Zutritt der geringsten Spuren von Luftfeuchtigkeit augenblicklich zu einem braunschwarzen Syrup zerfliesst. Infolgedessen sind die erhaltenen Präparate auch rötlich gefärbt, da bei den verschiedenen Operationen des Einfüllens in die Fläschchen und des Wägens der Zutritt geringer Feuchtigkeitsmengen nicht umgangen werden kann, so dass eine leichte oberflächliche Reaktion eintritt. Das reine Jodoxyd ist gelblich weiss gefärbt.

Ich will nun eine grössere Anzahl

Analysen des Jodoxydes

folgen lassen.

Wie bei der Darstellung mit der Apparatur, so kam ich bei der Analyse erst nach und nach von einfachen zu komplizierten Methoden, die mir eine genaue Ermittelung der Zusammensetzung des Körpers ermöglichten.

In einer Portion bestimmte ich in saurer Jodkaliumlösung das gesamte „Jod plus Sauerstoff“ mittels Thiosulfatlösung. Ausserdem ermittelte ich in einer andern Portion das gesamte im Körper enthaltene Jod nach Reduktion mit schwefliger Säure als Silberjodid; die so erhaltene Zahl werde ich im Folgenden als „Gesamtjod“ bezeichnen, im Gegensatz zu dem durch Wasserzersetzung erhaltenen „Direktjod“ (siehe unten). Durch Subtraktion des Gesamtjods von der durch Titration in saurer Jodkaliumlösung erhaltenen Summe von Jod + Sauerstoff konnte ich aus der

Differenz den Sauerstoff berechnen. Auf diese Weise gelang es in einer Reihe von Präparaten, bei denen zum Teil die Darstellungsbedingungen geändert wurden, wie ich jeweilen angeben werde, das Verhältnis von Jod zu Sauerstoff zu ermitteln, welches Verhältnis für die Beurteilung der Formel massgebend ist.

Analyse 1.

a) 0,3269 g Substanz geben . . . . . 0,4296 g AgJ = 0,2322 g J oder . . 71,02% Gesamtjod.

b) 0,0504 g Substanz verbrauchen 16,90 ccm $\frac{0{,}9564}{10}$ n Thiosulfatlösung = 16,64 ccm $\frac{1}{10}$ n = 0,2051 g oder 407,5% J + O als Jod ausgedrückt, davon 71,02 subtrahiert bleiben 336,48% Jod, die auf Sauerstoff umzurechnen sind. J : O = 336,48 : x = 21,21% Sauerstoff.

Analyse 2.

a) 0,6169 g Substanz geben . . . . . 0,8407 g AgJ = 0,4544 g Jod oder . 73,67% Gesamtjod.

b) 0,0840 g Substanz verbrauchen 27,05 ccm Thiosulfatlösung = 0,3433 g oder 408,7% J + O davon 73,67% subtrahiert, bleiben 335,03% J, entsprechend 21,13% Sauerstoff.

Analyse 3.

In diesem Präparat bestimmte ich den Jod + Sauerstoffgehalt das eine Mal in saurer, das andere Mal in neutraler Kaliumjodidlösung, was aber zum nämlichen Resultat führte.

a) 0,0868 g Substanz, in H_2SO_4 saurer Lösung zersetzt, verbrauchen . . 27,93 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung = 0,3544 g J + O oder . . . 408,3% J + O.

b) 0,0866 g Substanz, in neutraler Jodkaliumlösung zersetzt, verbrauchen 27,88 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung = 0,3539 g oder . . . . . 408,6% J + O.

Analyse 4.

Die Darstellung des Jodoxydes wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Kältemischung vorgenommen.

a) 0,2929 g Substanz geben . . . . . 0,4170 g AgJ
= 0,2254 g Jod oder . 76,96 % Gesamtjod.

b) 0,0663 g Substanz verbrauchen . . . 21,05 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung = 0,2672 g oder 403,0 % J + O, entsprechend . . . . 20,55 % Sauerstoff.

Um zu prüfen, ob beim Eintragen der Substanz in wässerige, schweflige Säure nicht etwa Jod verdunste, machte ich eine Kontrollanalyse, indem ich die Substanz in Alkali löste und Natriumsulfit zugab und nachträglich ansäuerte.

Analyse 4a.

a) 0,1827 g Substanz geben . . . . . 0,2589 g AgJ
= 0,1399 g Jod, oder . 76,60 % Gesamtjod.

b) 0,0372 g Substanz verbrauchen 11,75 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung = 0,1495 g oder 401,8 % J + O, entsprechend . . . . . 20,50 % Sauerstoff.

Analyse 5.

a) 0,2228 g Substanz geben . . . . . 0,3090 g AgJ
= 0,1670 g Jod, oder . 74,97 % Gesamtjod.

b) 0,0472 g Substanz verbrauchen 15,48 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung = 0,1965 g oder 416,4 % J + O, entsprechend . . . . . 21,52 % Sauerstoff.

Analyse 6.

a) 0,3415 g Substanz geben . . . . . 0,4727 g AgJ
= 0,2555 g Jod, oder . 74,81 % Gesamtjod.

b) 0,0859 g Substanz verbrauchen 28,25 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung = 0,3586 g oder 417,5 % J + O, entsprechend . . . . . 21,60 % Sauerstoff.

Analyse 7.

a) 0,4270 g Substanz geben . . . . . 0,5951 g AgJ
= 0,3217 g Jod, oder . 75,85% Gesamtjod.

b) 0,1395 g Substanz verbrauchen 46,30 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung = 0,5877 g oder 421,3% J + O, entsprechend . . . . . 21,77% Sauerstoff.

Um auch zu untersuchen, ob nicht etwa die Natur des Lösungsmittel einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Körpers ausübt, stellte ich das Jodoxyd auch in andern Mitteln dar, wie Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol, Aceton.

Die Präparate hatten alle das gleiche Aussehen, wie die in Chloroform dargestellten. Alle haben die Eigentümlichkeit einen mehr oder weniger grossen Rest von Lösungsmittel hartnäckig zurückzuhalten, was auch bei den Chloroformpräparaten den Fehlbetrag von 2–3% auf 100 erklärt. Selbst nach dreiwöchentlichem Stehenlassen im Exsiccator konnte die Substanz nicht chloroformfrei erhalten werden. In dem Präparat, das zu Analyse 7 angewendet wurde, habe ich eine Chloroformbestimmung vorgenommen, indem ich die Substanz im geschlossenen Rohr mit halogenfreiem alkoholischem Kali erhitzte und das $CHCl_3$ als AgCl wog. Die Bestimmung ergab 1,52% Chloroform.

Analyse 8.

Das Jodoxyd war in Tetrachlorkohlenstoff dargestellt.

a) 0,4262 g Substanz geben . . . . . 0,5733 g AgJ
= 0,3099 g Jod, oder . 72,71% Gesamtjod.

b) 0,0736 g Substanz verbrauchen 24,48 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung = 0,3108 g oder 422,2% J + O, entsprechend . . . . . 22,03% Sauerstoff.

Analyse 9.

Das Jodoxyd war in Nitrobenzol dargestellt.

a) 0,2330 g Substanz geben . . . . . 0,3158 g AgJ
= 0,1707 g Jod oder . 73,26% Gesamtjod.

b) 0,0641 g Substanz verbrauchen 20,47 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung = 0,2598 g oder 405,3% J + O, entsprechend . . . . . 20,93% Sauerstoff.

Die Darstellung des Körpers in Aceton gelang mir nur dreimal, bei allen übrigen Versuchen verschwand das Jod vollkommen und es waren Jodsubstitutionsprodukte des Acetons entstanden, welche die Schleimhäute äusserst heftig angriffen. Auch bei den Versuchen, wo Jodoxyd gebildet wurde, entstanden zum Teil diese stechend riechenden Verbindungen, und das Jodoxyd war nicht vollständig von den organischen Jodverbindungen zu befreien, sodass bei der Analyse zu viel Jod gefunden wurde und das Verhältnis Jod zu Sauerstoff verschoben wurde.

Analyse 10.

a) 0,2988 g Substanz geben . . . . . 0,4200 g AgJ = 0,2270 g Jod, oder . 75,98% Gesamtjod.

b) 0,0594 g Substanz verbrauchen 16,73 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung = 0,1318 g oder 357,4% J + O, entsprechend . . . . . 17,84% Sauerstoff.

Analyse 11.

a) 0,3351 g Substanz geben . . . . . 0,4738 g AgJ = 0,2561 g Jod, oder . 76,43% Gesamtjod.

b) 0,0719 g Substanz verbrauchen 19,79 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung = 0,2512 g oder 354,3% J + O, entsprechend . . . . . 17,40% Sauerstoff.

c) 0,0308 g Substanz verbrauchen 8,55 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung = 0,1085 g oder 352,4% J + O, entsprechend . . . . . 17,52% Sauerstoff.

Wie man aus den Analysen ersehen kann, enthalten die in Aceton dargestellten Präparate bedeutend weniger Sauerstoff, bei gleichem Jodgehalt, verglichen mit den Chloroformpräparaten. Der Umstand könnte auf den ersten Blick auf das Vorhandensein eines

andern Körpers schliessen lassen; allein er ist, wie ich schon oben erwähnte, auf das Festhalten von jodhaltigem Lösungsmittel zurückzuführen. Beim Zersetzen des Körpers mit Wasser kann man deutlich die charakteristischen, stechend riechenden Acetonverbindungen wahrnehmen.

Ich stellte das Jodoxyd noch unter andern Bedingungen dar, so z. B. unterliess ich die Eiskühlung und arbeitete bei Zimmertemperatur. Bei einem anderen Versuch leitete ich das Ozon in eine am Rückflusskühler siedende Chloroformlösung. Stets erhielt ich aber das gleiche Jodoxyd, wovon ich mich jeweilen durch eine titrimetrische Jodbestimmung überzeugte.

Im folgenden gebe ich zur bessern Übersicht eine Zusammenstellung sämtlicher Analysen.

Analyse	Gesamtjod	Sauerstoff	Summe J + O	Jod, jodom	Verh. J : O	Lösungsmittel
1.	71,02	21,21	92,23	407,5	3,35	$CHCl_3$
2.	73,67	21,13	94,80	408,7	3,49	„
3.	—	—	—	408,6	—	„
3a.	—	—	—	408,3	—	„
4.	76,96	20,55	97,51	403,0	3,74	„
4a.	76,60	20,50	97,10	401,8	3,73	„
5.	74,97	21,52	96,49	416,4	3,48	„
6.	74,81	21,60	96,41	417,5	3,46	„
7.	75,85	21,77	97,62	421,3	3,46	„
8.	72,71	22,03	94,74	422,2	3,30	CCl_4
9.	73,26	20,93	94,19	405,3	3,51	$C_6H_5NO_2$
10.	75,98	17,84	93,82	357,4	4,26	C_3H_6O
11.	76,43	17,40	93,83	354,3	4,39	„
12.	—	—	—	352,4	—	„

Um aber einen richtigen Einblick in die konstitutionelle Zusammensetzung des Körpers zu gewinnen, ist es notwendig, neben dem Verhältnis Jod : Sauerstoff auch dasjenige von „Direktjod“ zum „Jodatjod“, das nach der Zersetzung mit Wasser als Jodsäure vorhanden ist, zu bestimmen.

Lässt man die Zersetzung der Substanz in Natriumbicarbonatlösung vor sich gehen und titriert das ausgeschiedene Jod, so erhält man stets zu niedere und schwankende Resultate, was später erklärt wird.

Die Lösung der Aufgabe gelang mir durch Anwendung folgender Methode: Die Substanz wird in einem kleinen Destillierapparat, der mit einem *Kipp*'schen Kohlensäureapparat in Verbindung steht, mit Wasser zersetzt. Das freigewordene Jod wird im Kohlendioxyd-Strom in eine Kaliumjodidlösung abdestilliert, in der es dann mit Thiosulfat bestimmt werden kann. Im Destillierkolben bleibt die Jodsäure zurück und wird nach Reduktion mit schwefliger Säure in Form von Silberjodid bestimmt. Aus diesem „Jodatjod" kann nun ebenfalls der Sauerstoffgehalt berechnet werden. Andererseits wurde bei allen obigen Analysen der Sauerstoffgehalt jodometrisch ermittelt, so dass sich die eine Bestimmung direkt durch die andere kontrollieren liess. Ebenso kann man die „Direktjod"- und „Jodatjod"-Bestimmung auf ihre Richtigkeit prüfen, indem die Summe dieser beiden, die in einer anderen Portion als „Gesamtjod" erhaltene Zahl geben muss. Die zwei anzuführenden Analysen lassen die allseitige Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen erkennen.

Analyse 12.

a) 0,7213 g Substanz geben . . . . . 1,0065 g AgJ
= 0,5439 g Jod, oder . 75,41 % Gesamtjod.

b) 1,0189 g Substanz mit H_2O im CO_2strom zersetzt, Destillat verbraucht 4,16 ccm $\frac{1}{10}$ n Thiosulfatlösung
= 0,0512 g oder . . . 5,03 % Direktjod.

c) Der Rückstand von b) gibt . . . . . 1,3206 g AgJ
= 0,7139 g, oder . . . 70,05 % Jodatjod.

c_1) Aus c) Sauerstoff berechnet, gibt 22,08 % Sauerstoff.

d) 0,0727 g Substanz verbrauchen 24,36 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung = 0,3093 g oder 425,3 % J + O, entsprechend . . . . . 22,05 % Sauerstoff.

Analyse 13.

a) 0,3045 g Substanz, geben . . . . . 0,4277 g AgJ
= 0,2312 g Jod, oder . 75,92 % Gesamtjod.

b) 0,5723 g Substanz mit H_2O zersetzt, Destillat verbraucht

2,74 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung = 0,03474 g Jod, oder . . . . . 6,07 % Direktjod.

c) Der Rückstand von b) gibt. . . . . 0,7356 g AgJ = 0,3977 g Jod, oder . . 69,48% Jodatjod.

d) 0,0756 g Substanz verbrauchen 25,22 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung = 0,3202 g oder 423,4% J + O, entsprechend . . . . . 21,90% Sauerstoff.

Zusammenstellung der beiden Analysen.

	12.		13.	
a) Gesamtjod	75,41	—	75,92	—
b) Direktjod	—	5,03	—	6,07
c) Jodatjod	—	70,05	—	69,48
c1) Sauerstoff, aus J_2O_5 .	—	22,08	—	21,90
d) Sauerstoff, jod. . . .	22,05	—	21,90	—
	97,46	97,14	97,78	97,45
Verhältnis Direktjod : Jodatjod.		1 : 14		1 : 11,5
Verhältnis Jod : Sauerstoff.		3,43		3,47

Das Material zu diesen Analysen wurde während 14 Tagen auf seine Gewichtskonstanz geprüft und im Dunkeln im Vacuumexsiccator aufbewahrt.

Aus allen angeführten Analysen kann man nun deutlich ersehen, dass es sich bei dem vorliegenden Jodoxyd nicht um einen Körper von der Formel J_2O_3, wie von *Ogier* angegeben wurde, handeln kann. Zur bessern Beurteilung dieser Behauptung möge folgende, die charakteristischen Zahlen mehrerer Jodsauerstoffverbindungen zusammenfassende Tabelle dienen:

	J	O	J : O	Direktjod	Direktjod : Jodatjod
J_2O_3	84,10	15,90	5,29	33,64	1 : 1,5
J_2O_4	79,86	20,14	3,97	15,97	1 : 4
J_4O_9	77,90	22,10	3,53	7,79	1 : 9
J_3O_7	77,27	22,73	3,39	5,15	1 : 14
J_2O_5	76,04	23,96	3,17	0	1 : ∞

Die gefundene Zusammensetzung liegt, wie nach der Tabelle leicht ersichtlich zwischen J_4O_9 und J_3O_7. Das Mittel der Verhältnisse Jod : Sauerstoff aus allen Analysen, einschliesslich der beiden ausführlichen, beträgt 3,49, was mit dem zu der Formel J_4O_9 gehörigen Wert 3,53 gut übereinstimmt. Dass das gefundene Verhältnis Direktjod zu Jodatjod zu der Formel J_3O_7 neigt, fällt nicht so schwer ins Gewicht. Denn eine verhältnismässig geringfügige Zersetzung übt schon einen grossen Einfluss auf diese Verhältniszahl aus. Da das Verhältnis von J_4O_9 bis J_2O_5 von 1 : 9 bis 1 : ∞ anwächst, so genügt eine sehr kleine Beimengung von Jodsäure, um die gefundene Verhältniszahl 1 : 12,5 zu erklären. Tritt bei einer der Operationen eine leichte, oberflächliche Zersetzung ein, so wird beim Trocknen zur Gewichtskonstanz das gebildete Jod verschwinden und sich der Analyse entziehen, während die entstandene Jodsäure zurückbleibt.

Stimmen nun auch die von *Ogier* angegebenen Eigenschaften seines Jodoxydes mit denen von mir gefundenen überein, so kann trotzdem die Frage aufgeworfen werden, ob nicht etwa tatsächlich in der Chloroformlösung ein Körper von anderer Zusammensetzung entsteht. Voraussichtlich wird ja jedes niedere Jodoxyd, als Jodpentoxyd die Eigenschaft haben, sich mit Wasser in Jod und Jodsäure zu spalten.

Um diese Frage zu entscheiden, reproduzierte ich die von *Ogier* angegebene Versuchsanordnung und stellte das Jodoxyd nun auch auf trockenem Wege dar. Eine Schwierigkeit liegt beim *Ogier*'schen Verfahren vor allem im Auffangen des gebildeten äusserst leichten Jodoxydpulvers. Es wurde zuerst versucht durch Einschalten von leeren Chlorcalciumröhren, in die feine Platindrahtnetze eingesteckt waren, den Körper aufzuhalten; allein auf diese Weise gelang es nur äusserst geringe Mengen des leichten Pulvers anzusammeln. Auch hier musste Übung und Erfahrung helfen, bis es mir gelang die Versuchsanordnung so zu treffen, dass ich in genügend kurzer Zeit zu Analysen ausreichende Mengen erhielt.

Die Darstellung geschah folgendermassen:

Die Verhältnisse der Ozonanlage bleiben die nämlichen, wie früher angegeben ist. Der ozonisierte Sauerstoff tritt durch das

beschriebene Glasrohr mit Schliff auf den Boden eines ca. 400 ccm fassenden Erlenmeyerkolbens. Auf dem Boden des Kolbens befinden sich einige Gramm gereinigtes und gut getrocknetes Jod, in fein gepulvertem Zustande. Der Kolben wird mit Hilfe eines Wasserbades auf 40°—50° erwärmt. Aus dem Kolben werden die entstehenden Oxydationsprodukte durch eine weite Glasröhre auf den Boden eines Wägefläschchens geführt. Dasselbe enthält in seinem obern Teil einen lockeren Glaswollebausch, durch welchen an der Stelle, wo das Glasrohr hindurch gehen wird, mittels eines Glasstabes eine Öffnung gemacht wird, von der Grösse, dass beim Auseinandernehmen des Apparates keine Glaswolle am Rohr hängen bleibt, denn das Wägefläschchen wird mit Glaswolle und Stöpsel genau tariert. Aus dem Wägeglas führt ein zweites Glasrohr die abgehenden Gase durch zwei Chlorcalciumröhren, die wie oben angegeben wurde, beschickt sind. Ein grosser Teil des entstandenen Jodoxydes setzt sich an den Wänden des Kolbens an, dieses Produkt ist aber, weil mit zuviel Jod gemischt, zu Analysen unbrauchbar. Der andere Teil geht mit dem Gasstrom fort und wird dann in dem Wägefläschchen durch den Glaswollebausch aufgehalten. Sobald sich hier eine genügend grosse Menge des Oxydes, als äusserst leichte, gelbe, amorphe Masse angesammelt hat, wird der Versuch unterbrochen und das Wägefläschchen mit Vorsicht, damit keine Glaswolle verloren geht, gelöst. Das Wägefläschchen kommt bis zur Erreichung der Gewichtskonstanz in den Vacuumexsiccator. Ob sich aus dem angewärmten Kolben wirklich Jodoxyd als solches verflüchtigt, oder ob es nur vom Gasstrom mitgerissen, zum Teil auch aus verflüchtigtem Jod an Ort und Stelle gebildet wird, kann man nicht recht entscheiden. Ich glaube zwar, dass die letztere Annahme die richtige ist und dass ein Verflüchtigen von fertigem Jodoxyd nicht stattfindet.

Zur Analyse wurde der ganze Inhalt des Wägefläschchens in den Destillationskolben gespühlt, mit samt der Glaswolle. Nach dem Abtreiben des Jods wird von der Glaswolle abfiltriert und wie üblich die Jodsäure bestimmt.

Analyse 14.

a) 0,5955 g Substanz verbrauchen 5,14 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung = 0,0632 g, oder . 10,62% Direktjod.

b) Aus dem Rückstand von a) erhalten . . 0,7624 g AgJ =0,4121 g Jod, oder . . 69,20% Jodatjod.

c) 0,0566 g Substanz verbrauchen 18,19 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung = 0,2308 g Jod + O entsprechend 20,68% Sauerstoff.

a) Direktjod	10,62
b) Jodatjod	69,20
c) Sauerstoff	20,68
	100,50

		J_2O_4	J_4O_9	
Verh. Direktjod : Jodatjod	Ber.	1 : 4	1 : 9	Gef. 1 : 6,5
Verh. Jod : Sauerstoff	Ber.	3,97	3,53	„ 3,86

Der Körper besitzt also, auf Grund der Analyse, scheinbar eine etwas andere Zusammensetzung, als das Chloroform Material. Seine Eigenschaften sind aber vollständig identisch mit denjenigen der in Lösungsmitteln hergestellten Präparate. Die Zahlen der Analyse liegen zwischen J_2O_4 und J_4O_9, aber mit J_2O_4 kann der Körper sicher nicht identisch sein, denn dieses ist gegen Luftfeuchtigkeit beständig, der vorliegende Körper zeigt die momentane Zersetzung. Der Grund der hohen Werte für Jod liegt im mechanischen Einschliessen von Jodteilchen, die selbst beim wochenlangen Stehen im Vacuum über Kali nicht verschwinden, da sie zum Teil vom Oxydationsprodukt fest umhüllt sind. Dieser Übelstand erklärt nun auch die von *Ogier* gefundene Formel J_2O_3. *Ogier* selbst hat seine Präparate unmittelbar nach der Darstellung in Röhren eingeschmolzen, ohne Gewichtskonstanz zu erzielen, der Fehler musste somit bei ihm bedeutend grösser sein. Durch die Resultate aller meiner Analysen komme ich zu der Überzeugung, dass die Zusammensetzung des Produktes der Einwirkung von Ozon auf Jod, durch die Formel

$$J_4O_9$$

auszudrücken ist.

Dieser Schluss wird wesentlich unterstützt durch die, nach dem Abschluss meiner Versuche und nach Publikation meiner Resultate durch Herrn Prof. *Fichter* in Lausanne, in Form eines Sitzungsberichtes veröffentlichten Ergebnisse einer Untersuchung von *M. Beger* in Karlsruhe[1]) der bei der Oxydation nach der *Ogier*'schen Methode ebenfalls Präparate von der Zusammensetzung J_4O_9 erhielt.

Ich komme nun zu der Besprechung der

Eigenschaften und Reaktionen des Jodoxyds.

Die wichtigste Eigenschaft, die Zersetzung mit Wasser, ist schon mehrfach erwähnt worden. Lässt man eine Probe auf einem Uhrglas an der Luft stehen, so tritt zunächst die bekannte Schwarzfärbung unter Zerfliessen ein. Die ersten zwei Tage nimmt das Gewicht zu, dann entweicht aus der syrupartigen Masse Joddampf und das Gewicht nimmt nun wieder ab, bis nach einigen Wochen Gewichtskonstanz erreicht ist. Zurückgeblieben sind hübsche radialgruppierte, farblose, trockene Kristalle von Jodsäure.

Bei Erhöhung der Temperatur beobachtete *Ogier* eine plötzliche Zersetzung der Substanz bei 125° -130°. Bei dem, in Chloroform dargestellten Präparat, entweichen beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen schon bei 75° etwas Joddämpfe und bei 120°—130° tritt dann eine lebhafte Zersetzung unter starkem Aufblähen ein. Das J_4O_9 unterliegt aber auch bei gewöhnlicher Temperatur einem Zerfall in Jod und Jodpentoxyd. Präparate, die in Glasröhren eingeschmolzen waren, veränderten ihr Aussehen und bestanden nach einigen Monaten nur noch aus einer Mischung von Jodkriställchen und Jodpentoxyd. Der geringe, nicht aus dem Körper zu entfernende Chloroformgehalt und die Einwirkung des Lichts werden ohne Zweifel diesen Zerfall begünstigen.

Eine charakteristische Reaktion tritt beim Zusammenbringen von Jodoxyd mit Phenol ein. Bringt man etwas Jodoxyd an einem Glasstab mit Phenolkristallen in Berührung, so tritt eine äusserst lebhafte Verpuffung ein, begleitet von der Entwicklung

[1]) Chemikerzeitung XXXIII 1232 (1909).

violetter Dämpfe von Jod. Manchmal tritt bei der Berührung der beiden Körper sogar Flammenerscheinung auf. Jodsäure oder Jod, oder mechanische Gemische dieser beiden, bewirken die Reaktion mit Phenol nicht. Wohl aber reagieren die gelben Sulfate von *Millon* in ähnlicher Weise, während das beständige J_2O_4 wieder keine Reaktion aufweist.

Ein Kristallisationsmittel konnte ich für das J_4O_9 nicht finden. Alle Lösungsmittel wirken, bei längerer Einwirkungsdauer schon in der Kälte, beim Erwärmen aber sofort zersetzend auf das Jodoxyd ein. Selbst absolutes Chloroform bedingt mit der Zeit Zersetzung, was ich schon früher erwähnt habe. Lässt man eine Probe zwei Tage in verschlossenem Gefäss mit Chloroform in Berührung, so färbt sich das Chloroform rot, der Rückstand wird weiss und besteht nach der Trocknung im Exsiccator zu 98 % aus Jodpentoxyd.

Dimethylanilin wird von Jodoxyd zu violetten Farbstoffen oxydiert.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Jodoxyd schon in der Kälte auf, und beim Stehenlassen im Exsiccator kristallisieren Gemenge der gelben *Millon*'schen Salze. Die Untersuchungen von *Chrétien*[1]) haben ergeben, dass nur ein einziges Sulfat existiert, von der Formel $J_2O_3 . SO_3 . {}^1/_2 H_2O$; alle anderen, in grosser Menge von *Millon* beschriebenen Sulfate wären Gemische dieses Körpers mit Jodpentoxyd. Ob aber die Bildung des Sulfats mit dreiwertigem Jod direkt aus dem J_4O_9 vor sich geht, oder ob es einer erst vor sich gehenden Zersetzung in Jod und Jodsäure seine Bildung verdankt, kann nicht entschieden werden. Ein Gemisch von Jod und Jodpentoxydpulver gibt mit Schwefelsäure erwärmt auch die gelben schwefelsauren Salze. Auf einige Ergebnisse bei den Untersuchungen über diese Sulfate und das *Millon*'sche J_2O_4, behufs Vergleichungen mit meinem Körper, werde ich noch in einem besonderen Kapitel zu sprechen kommen. Ich lasse hier noch die Analyse eines aus J_4O_9 durch Kristallisation aus Schwefelsäure erhaltenen Sulfates folgen:

---

[1]) Compt. rendus. **123,** 814.

Analyse.

a) 0,2783 g Substanz geben . . . . . 0,1734 g $BaSO_4$
= 0,0594 g SO_3

b) 0,2549 g Substanz verbrauchen . . . 57,32 ccm $\frac{1}{10}$ n
Thiosulfatlösung = 0,7279 g J + O.

Aus diesen Zahlen kann man ersehen, dass aus dem J_4O_9 ein Körper von annähernder Zusammensetzung des *Chrétien*'schen Salzes entsteht.

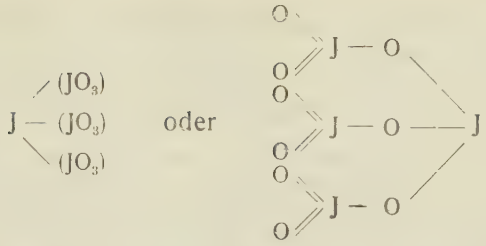
Berechnet für $J_2O_3 . SO_3 \frac{1}{2} H_2O$:	Gefunden:
J + O = 259,8 %	285,5 %
SO_3 = 20,46 %	21,36 %

Um eine Erklärung für die Konstitution des Jodoxydes zu finden, war die Frage zu erörtern, ob noch andere Verbindungen des Jods mit ähnlichen Eigenschaften existieren. In der Tat fand ich in dem *Jodacetat,* dem Acetat des dreiwertigen Jods, von *P. Schützenberger* [1]) einen Körper mit ausserordentlicher Analogie in allen seinen Eigenschaften mit denen des Oxyds J_4O_9. Das Jodacetat von der Formel:

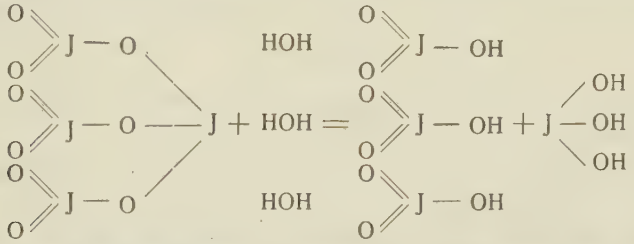
$$J(O . CO - CH_3)_3$$

wird bei Gegenwart von Feuchtigkeit ausserordentlich rasch zersetzt in Essigsäure, Jodsäure, Jod, unter Zerfliessen der ursprünglich farblosen Kristalle. Besonders auffallend erscheint die beiden Körpern, dem mit Ozon erhaltenen Jodoxyd und dem Jodiacetat zukommende Eigenschaft, an der Luft zu zerfliessen. Keines der sonst bekannten Jodoxyde ist hygroskopisch. In der Tat zerfliesst J_4O_9 nur am Anfang und trocknet schliesslich wieder vollkommen ein unter Hinterlassung reiner Jodsäure-Kristalle. Schon Licht allein bewirkt beim Jodiacetat eine Dunkelfärbung unter Jodabscheidung. Diese Analogie der Eigenschaften spricht sehr für die Annahme von dreiwertigem Jod in dem Körper J_4O_9 und es ist dieses demgemäss als *Jodat des dreiwertigen Jods,* als *Jodijodat* von der Formel:

[1]) Compt rend. **52**, 135 [1861]; **54**, 1026 [1862].



aufzufassen. Die Zersetzung in Jod und Jodsäure wäre durch folgende Gleichungen auszudrücken: Vorerst tritt bei Gegenwart von Wasser Hydrolyse unter Bildung von Jodsäure und Jodhydroxyd ein,



Letzteres zerfällt wiederum, indem es sich zum Teil oxydiert, zum Teil reduziert, in Jodsäure und Jodwasserstoff nach dem Schema:

$$3\ J(OH)_3 = 2\ HJO_3 + HJ + 3\ H_2O$$

Die Zersetzung des Jodijodats wäre somit durch folgende summarische Gleichung auszudrücken:

$$3\ J(JO_3)_3 + 6\ H_2O = 11\ HJO_3 + HJ$$

In saurer oder neutraler Lösung kann aber Jodwasserstoff neben Jodsäure nicht existieren, sondern zerfällt nach,

$$5\ HJ + HJO_3 = 3\ J_2 + 3\ H_2O$$

so dass die endgültige Zersetzungsreaktion des Jodijodats durch folgende Bruttogleichung wiedergegeben wird:

$$5\ J(JO_3)_3 + 9\ H_2O = 18\ HJO_3 + J_2$$

Die primäre Bildung von Jodwasserstoff erklärt die zu niedrigen Zahlen bei der Bestimmung des „Direktjod“ in Natriumbikarbonatlösung (vergl. S. 20).

Unter diesen Umständen bleibt ein Teil des Jodwasserstoffs als Jodion erhalten und entgeht als Natriumjodid der Bestimmung

mittels Natriumthiosulfat. Wie gross dieser Fehler ist, mögen folgende Zahlen belegen:

a) 0,3447 g Substanz in Bicarbonatlösung zersetzt, verbrauchen 10,02 ccm $\frac{n}{100}$ Thiosulfatlösung = 0.0127 g Jod, oder . . . 3,69 % Direktjod.

b) 0,3045 g des gleichen Präparates geben nach der Destillationsmethode 0.0347 g Jod, oder 6,07 % Direktjod.

a_1) 0,2020 g J_2O_4 (Millon) geben in Bicarbonatlösung 0,01326 g Jod, oder . . 6,56 % Direktjod.

b_1) 0,8911 g Substanz geben nach der Destillationsmethode 0,1458 g Jod, oder . . 15,66 % Direktjod.

Es ist mir auch gelungen, den gebildeten Jodwasserstoff qualitativ nachzuweisen.

Die Substanz wird unter Umschütteln in eine Natrium- oder Kaliumbicarbonatlösung gebracht und durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform das ausgeschiedene Jod entfernt. Die vom Jod völlig befreite Lösung wird mit viel Silbernitrat versetzt und ein grosser Überschuss an konzentriertem Ammoniak zugegeben. Dabei gehen Silbercarbonat und Silberjodat quantitativ in Lösung. Zurück bleibt eine in Säuren und Ammoniak unlösliche Fällung von Silberjodid.

Theoretisch sollte beim Zersetzen des Jodijodats in Bicarbonatlösung überhaupt kein Jod frei werden: aber da das Jodoxyd nicht in fein gepulvertem Zustande verwendet werden kann, so wird in der unmittelbaren Umgebung der Substanzklümpchen leicht saure Reaktion und damit Ausscheidung von Jod auftreten können. Bringt man in eine Natriumcarbonatlösung ein trockenes Gemisch von Jodkalium und Jodsäurepulver, so tritt auch Freiwerden von Jod ein.

Um noch womöglich einen vollgültigen Beweis für die Bildung von Salzen des dreiwertigen Jods bei der Oxydation mit Ozon zu erbringen, versuchte ich das *Schützenberger*'sche Jodacetat zu erhalten, allein nie konnte ich den Körper analysenrein bekommen.

Versuche, Jod in Eisessiglösung zu oxydieren, führten nicht zu Jodacetat, sondern zu Jodijodat.

Bei Anwendung von Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel, wird die Lösung durch Einwirkung von Ozon entfärbt, ohne dass etwas ausfällt. Wendet man eine konzentrierte Lösung von Jod in Essigsäureanhydrid an (2 g Jod in 8–10 g Anhydrid), so scheidet sich bei der Oxydation ein weisses Kristallpulver aus, dasselbe ist ausserordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und färbt sich am Licht augenblicklich braun bis schwarz; es zeigt also die typischen Eigenschaften des Jodiacetates. Der Körper ist aber stets mit Jodijodat verunreinigt: nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator ergab die

Analyse:

a) 2,0546 g Substanz geben . . . . . 0,2690 g abdestillierbares Jod, oder 13,10 % Direktjod.

b) Rückstand von a) gibt . . . . . 1,4757 g AgJ = 0,7977 g Jod oder . . 38,82 % Jodatjod.

Die Zersetzungsgleichung des Jodacetates

$$5\,J\begin{cases}O-CO\,.\,CH_3\\O-CO\,.\,CH_3\\O-CO\,.\,CH_3\end{cases}+9\,H_2O=3\,HJO_3+J_2+15\,CH_3\,.\,COOH$$

verlangt aber 16,70 % „Direktjod“ und 26,83 % „Jodatjod“. Der Gehalt an Direktjod ist zu niedrig, derjenige an Jodatjod zu hoch, was auf die Beimischung von Jodijodat zurückzuführen ist.

Der Versuch, Jod und Essigsäureanhydrid in Chloroform zu lösen und diese Lösung der Einwirkung des Ozons zu unterwerfen, führte zu keinem besseren Resultat. In diesem Falle bildete sich noch mehr Jodijodat.

Dass aber Jod noch andere Salze, in denen seine Dreiwertigkeit erwiesen ist, bilden kann, beweisen die organischen Jodiniumverbindungen, wie Phenyljodidchlorid, Jodosobenzolacetat, Jodosobenzoesäure, Diphenyljodiniumhydroxyd und andere. Über die Darstellung dieser Verbindungen mittels Ozon werde ich noch in einem besonderem Abschnitt berichten.

Ich kann mich übrigens in dieser Angelegenheit auch auf die Veröffentlichung von *M. Beger* beziehen: ihm gelang es in konzentrierter Schwefelsäure mit Ozon das *Chrétien*'sche Jodisulfat zu erhalten, womit also die Möglichkeit der Bildung von Jodisalzen bei der Oxydation von Jod mit Ozon bewiesen und die Auffassung des J_4O_9 als Jodijodat wesentlich gestützt ist.

Untersuchungen über das Millon'sche Jodoxyd J_2O_4.

Erhitzt man Jodsäure mit konz. Schwefelsäure bis zum Sieden, so tritt eine Zersetzung der Jodsäure in Jod und Sauerstoff ein. Der Sauerstoff entweicht, während das Jod unter Bildung niederer Jodoxyde in der Lösung zurückbleibt. Nach dem Erkalten scheiden sich dann diese Oxyde, an Schwefelsäure gebunden, als gelbe, kristallisierte Körper ab.

Von *Millon*[1]) sind eine Reihe solcher Verbindungen beschrieben worden. Je nach dem Grad der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Jodsäure erhielt er die verschiedensten Oxydationsstufen von J_2O_4 bis $J_{10}O_{19}$.

Millon teilte diese Körper in zwei Reihen. In die erste Reihe stellte er die Sulfate $J_2O_5 + xH_2SO_4$ bis $J_2O_4 + xH_2SO_4$, die er sämtliche als J_2O_4-Sulfate, verbunden mit mehr oder weniger Molekülen J_2O_5-Sulfat, auffasst.

$J_{10}O_{19}$, das niederste von *Millon* dargestellte Oxyd, glaubt er wieder als selbständige Verbindung bezeichnen zu müssen. Das $J_{10}O_{19}$ kann seinerseits mit J_2O_4 verbunden auftreten und diese Körper von J_2O_4 bis $J_{10}O_{19}$ als Endprodukt, bilden die zweite Reihe. Die Körper einer jeden Reihe können aber auch mit denen der andern Reihe Verbindungen eingehen. So entstehen sehr komplizierte Körper mit grossen Molekülen. Natürlich gelingt es auf diese Weise, bei Annahme genügend grosser Moleküle, zuletzt jedes Gemisch von Jod und Jodsäure in molekulare Verhältnisse zu bringen. Und durch Innehalten genau gleicher Bedingungen kam *Millon* auch wiederholt zu Körpern von der gleichen Zusammensetzung, was er als Beleg für die Richtigkeit seiner Systematik ansah.

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) **12**, 336 (1844). Journ. f. prakt. Chem. **34**, 321 bis 336 (1845).

Bei der Charakterisierung des von mir beschriebenen Jodijodats kam ich wiederholt in die Lage die *Millon*'schen Sulfate darzustellen, um sie mit den aus J_4O_9 erhaltenen Verbindungen vergleichen zu können. Ich gelangte dabei zu der Überzeugung, übereinstimmend mit den Resultaten der Untersuchungen von *Chrétien*, dass nur ein Jodoxyd-Sulfat als wirklich molekulare Verbindung existiert, nämlich das schon von *Chrétien* analysierte basische Jodsulfat $J_2O_3 . SO_3 {}^1/_2H_2O$. Alle andern *Millon*'schen Verbindungen sind Gemische dieses Sulfats mit Jodpentoxyd und Schwefelsäure. Je nach der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure auf die Jodsäure, kann man alle Übergänge von J_2O_5 bis J_2O_4, verbunden mit wechselnden Mengen von Schwefelsäure, je nach dem Jodsäuregehalt, darstellen.

Ich fand nun, dass man auch auf andere, einfachere Weise zu diesen Körpern gelangen kann, nämlich durch Mischen von Jod, Jodsäure und Schwefelsäure und schwaches Anwärmen. Mischt man zum Beispiel Jod und Jodsäure im Verhältnis $4\ J_2O_5 : J_2$ (entsprechend J_2O_4) und trägt das gepulverte Gemisch in Schwefelsäure ein, so bildet sich beim Erwärmen auf 60° zunächst eine dunkelbraune Lösung, die bald zu einem gelben Kristallbrei erstarrt. Das Verhältnis Jod : Sauerstoff in dem ausgeschiedenen Sulfatgemisch ist dann ziemlich genau J_2O_4. Nimmt man mehr Jod als dem *Chrétien*'schen Körper entspricht, so scheiden sich neben diesem Jodkristalle ab.

Die Jodsulfate und ihre Gemische zersetzen sich mit Wasser augenblicklich in Jod, Jodsäure und Schwefelsäure, sind aber doch beständiger als Jodijodat. Beim Liegen an der Luft zerfallen sie nicht sofort in die bekannten Zersetzungsprodukte, sondern unter Schwefelsäure-Abspaltung entsteht ein an der Luft beständiges Jodoxyd J_2O_4. *Millon,* der dieses Zersetzungsprodukt zuerst beobachtete, glaubte, befangen in der Annahme, dass den Sulfaten die Verbindungen J_2O_4 und $J_{10}O_{19}$ zu Grunde liegen, auch verschiedene Zersetzungsprodukte erhalten zu haben. Im einen Fall, bei der Zersetzung der Körper der ersten Reihe sollte J_2O_4, aus der zweiten Reihe $J_{10}O_{19}$ entstanden sein. Erstere Verbindung wird von *Millon* Unterjodsäure, letztere Niederjodsäure genannt. Da *Millon* nur den Sauerstoff bestimmte, so konnte er seine An-

nahme scheinbar mit Zahlen belegen. Allein die Differenz des Sauerstoffgehaltes von J_2O_4 und $J_{10}O_{19}$ ist zu gering, als dass eine Sauerstoffbestimmung allein, die genaue Zusammensetzung ermitteln liesse, besonders da die Präparate immer noch etwas Schwefelsäure enthalten.

Durch Anwendung meiner ausführlichen Methode zur Analyse bin ich zur Überzeugung gelangt, dass die vermeintlichen verschiedenen Körper identisch sind und der Formel J_2O_4 entsprechen. Der *Millon*'sche Körper $J_{10}O_{19}$, die Niederjodsäure, existiert nicht. Die Tatsache, dass aus allen Sulfatgemischen ein und derselbe Körper entsteht, zeugt ebenfalls für die Annahme, dass in den Sulfatgemischen nur ein niedriges Jodoxyd als Base enthalten ist.

Im Folgenden will ich die Analysen von zwei verschiedenen Sulfaten und ihren Zersetzungsprodukten anführen.

Dargestellt wurden die Körper nach den Angaben von *Millon*, das eine Mal wurde bis zum Beginnen der Sauerstoffentwicklung erhitzt. Der heisse Tiegel wird zur Kristallisation in einen Vaccuumexsiccator gestellt. Abgesaugt werden die Kristalle in der beim Jodijodat angewandten Filtriervorrichtung und auf einem Tonteller im Exsiccator getrocknet.

Zur Analyse wurde die früher ausführlich beschriebene Methode verwandt, dazu kommt noch die Schwefelsäurebestimmung. Zu diesem Zweck wird die Substanz in salzsaurer Jodkaliumlösung zersetzt und nach dem Auskochen des Jods die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

Analyse 1.

a) 0,8986 g Substanz geben . . . . . 0,8727 g AgJ
= 0,4717 g Gesamtjod.

b) 1,5557 g Substanz geben . . . 0,1804 g Direktjod.

c) Rückstand von b) gibt . . . . . 1,1539 g AgJ
= 0,6238 g Jodatjod.

d) 0,1614 g Substanz geben . . . . . 0,4044 g J + O,
als Jod ausgedrückt, entsprechend . 12,47 % O.

e) 1,0516 g Substanz geben . . . . . 0,9057 g $BaSO_4$
= 0,3804 g Schwefelsäure.

Bei der Darstellung des, zur zweiten Analyse verwendeten Körpers wurde die Schwefelsäure lange zum Sieden erhitzt.

Analyse 2.

a) 0,9163 g Substanz geben . . . . . 1,0870 g AgJ
= 0,5881 g Gesamtjod.
b) 1,6349 g Substanz geben . . . 0,4016 g Direktjod.
c) 0,8416 g Substanz geben . . . . . 0,6133 g AgJ
= 0,3315 g Jodatjod.
d) 0,2138 g Substanz geben . . . . . 0,5577 g J + O.
e) 1,3901 g Substanz geben . 0,3602 g Schwefelsäure.

Die Substanz der ersten Analyse entspricht dem von *Millon* analysierten Körper $J_{10}O_{19} . 9\,H_2SO_4$.

Das Verhältnis Jod : Sauerstoff wurde gefunden zu 4,21, berechnet für $J_{10}O_{19}$: 4,17.

Die zweite Analyse ergibt das Salz von *Chrétien*.

	Gefunden:		Berechnet für J_2O_3.	$SO_3\,{}^1/_2H_2O$:
Gesamtjod	64,15	—	64,96	—
Direktjod	—	24,56	—	25,98
Jodatjod	—	39,39	—	38,98
Sauerstoff (J_2O_5)	—	12,41	—	12,28
Sauerstoff, jod.	12,40	—	12,28	—
$SO_3 . {}^1/_2H_2O$	23,49	23,49	22,76	22,76
	100,04	99,85	100,00	100,00

Verhältnis J : O, Ber.: 5,29 Gef.: 5,17,
„ Direktjod : Jodatjod, „ 1 : 1,5, „ 1 : 1,59.

Diese beiden Körper von sehr verschiedener Zusammensetzung wurden der langsamen Einwirkung der feuchten Luft ausgesetzt. Die Zersetzungsprodukte wurden mit Alkohol und Wasser ausgewaschen, zur Entfernung des Jods, der Jodsäure und der Schwefelsäure. Die getrockneten Körper wurden analysiert und ergaben folgende Zahlen:

Analyse 1a.

a) 0,4343 g Substanz geben . . . . . 0,6338 g AgJ
= 0,3426 g Gesamtjod.

b) 0,8911 g Substanz geben . . 0,1395 g Direktjod.
c) 0,1030 g Substanz geben . . . . . 0,4070 g J + O.

Analyse 2a.

a) 0,5315 g Substanz geben . . . . . 0,7607 g AgJ
= 0,4112 g Gesamtjod.
b) 0,8480 g Substanz geben . . . 0,1293 g Direktjod.
c) Der Rückstand von b) gibt . . . . . 0,9796 g AgJ
= 0,5295 g Jodatjod.
d) 0,1039 g Substanz geben . . . . . 0,4094 g J + O.

	Ia		IIa	
a) Gesamtjod	78,88	—	77,36	—
b) Direktjod	—	15,66	—	15,25
c) Jodatjod	—	63,22	—	62,44
c) Sauerstoff (J_2O_5)	—	20,08	—	19,69
d) Sauerstoff, jod.	19,93	—	20,07	—
	98,81	98,96	97,43	97,38

Verhältnis		Ia	IIa
Direktjod : Jodatjod.	Ber. J_2O_4; 1 : 4.	Gef. 1 : 4,03,	1 : 4,09
Jod : Sauerstoff.	„ ; 3,97.	„ 3,95 ,	3,85

Dass die Summe der Bestandteile nicht 100 ist, kommt von dem hartnäckigen Zurückhalten von Schwefelsäure. Die Schwefelsäuremenge betrug in dem Produkt Ia 1,36 %, so dass die Summe dann 100,17 % ausmacht. Selbst längeres Erwärmen auf dem Wasserbade mit Alkohol entfernt diesen Rest von Schwefelsäure nicht.

Die Analysen zeigen deutlich, dass es sich bei den beiden Zersetzungsprodukten um ein und denselben Körper handelt.

Das Jodoxyd J_2O_4 ist sehr schwer löslich und gegen kaltes Wasser kaum empfindlich, es ist als ein basisches Jodijodat

aufzufassen, wofür seine dem Jodijodat analogen, nur graduell verschiedenen Eigenschaften sprechen.

In neuester Zeit erschien eine Arbeit von *M. M. E. Muir* [1]), worin der Autor das J_2O_4 als Oxyd des vierwertigen Jods, $J\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\!\diagdown O\end{matrix}$ auffasst, ohne aber dafür einen genügenden Beweis zu erbringen.

Durch meine vorliegenden Arbeiten einerseits, andererseits durch die Untersuchungen *Chrétiens* ist es nun gelungen, die zahlreichen von *Millon, Kämmerer* und *Ogier* beschriebenen Jodoxyde und ihre Abkömmlinge aufzuklären. Alle lassen sich auf Salze des dreiwertigen Jods zurückführen, das neutrale Jodijodat, das basische Jodijodat und das basische Jodisulfat.

---

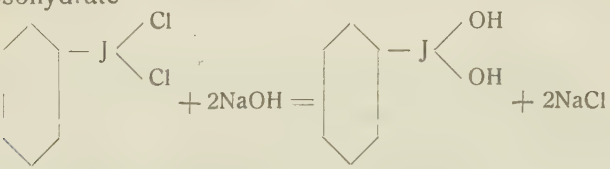
[1]) Chem. Centralblatt 1909 II. 174.
Transactions of the Chemical Society 1909, Vol. 95, p. 656.

Oxydation aromatischer Jodverbindungen mit Ozon.

Als Jodoso- und Jodoverbindungen werden Aryl-Jodverbindungen, in denen das Jod im drei- beziehungsweise im fünfwertigen Zustand, mit Sauerstoff verbunden auftritt, bezeichnet.

Die erste Jodosoverbindung, die Jodosobenzoesäure wurde von *V. Meyer*[1]) gefunden, als er o-Jodbenzoesäure mit rauchender Salpetersäure behandelte. Es entsteht dabei kein Nitrierungsprodukt, sondern es wird Sauerstoff an das Jod gebunden, so dass sich eine, der Nitrosogruppe analoge, Jodosogruppe $R - J = O$, mit dreiwertigem Jod bildet.

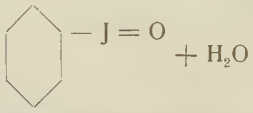
Verbindungen mit dreiwertigem Jod sind aber auch schon früher von *Willgerodt*[2]) dargestellt worden, in den Aryl-Jodidchloriden, vom Typus $R - J\langle^{Cl}_{Cl}$. Jodidchloride entstehen mit Leichtigkeit in der Weise, dass man aromatische Jodverbindungen, die das Jod am Kohlenstoff des aromatischen Kerns gebunden enthalten, in einem Lösungsmittel, das von Chlor nicht angegriffen wird, der Einwirkung von gasförmigem Chlor unterwirft. Die Jodidchloride fallen meistens als schön kristallisierte Körper aus und erweisen sich als die Chloride der Jodosobasen. Schon mit Wasser werden die Jodidchloride unter Abgabe von Chlorwasserstoff verseift und mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhält man die Jodosoverbindungen. Wahrscheinlich entstehen zuerst die Jodosohydrate



[1]) Ber. **25**, 2632.

[2]) J. pr. Ch. **33**, 154–160.

woraus unter Wasserabgabe die Jodosoverbindung



sich bildet. Auf diese Weise sind von *Willgerodt* und seinen Schülern eine grosse Anzahl von Jodosoverbindungen dargestellt worden, die eine mehr oder weniger grosse Beständigkeit aufweisen. Die meisten dieser Verbindungen haben die Neigung durch Sauerstoffaufnahme in die stabileren Jodoverbindungen mit der Gruppe $R - J \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O \end{matrix}$, mit fünfwertigem Jod überzugehen.

Die Umwandlung kann von selbst stattfinden, indem zwei Moleküle Jodosoverbindung zerfallen in ein Molekül der entsprechenden Jodoverbindung und ein Molekül des ursprünglichen Jodkohlenwasserstoffes.

Durch direkte Oxydation eines Jodsubstitutionsproduktes ist nur die Darstellung der o-Jodosobenzoesäure gelungen.

Auf Grund der bei der Arbeit über die Oxydation von Jod mit Ozon erhaltenen Resultate, wobei ja auch Verbindungen des dreiwertigen Jods entstehen, schien mir die Möglichkeit vorhanden zu einer direkten Darstellung der Jodosoderivate zu gelangen. Besonders da es mir, wenigstens bis zu einem gewissen Grad, gelungen war das Jodiacetat

$$J \begin{matrix} \diagup O \,.\, CO \,.\, CH_3 \\ - O \,.\, CO \,.\, CH_3 \\ \diagdown O \,.\, CO \,.\, CH_3 \end{matrix}$$

darzustellen, so erwartete ich, dass das viel beständigere Jodosobenzolacetat

$$C_6H_5 - J \begin{matrix} \diagup O \,.\, CO \,.\, CH_3 \\ \diagdown O \,.\, CO \,.\, CH_3 \end{matrix}$$

bei der Oxydation von Jodbenzol mit Ozon entstehen würde.

Allein die Versuche über die

Oxydation von Jodbenzol

schlugen sämtliche fehl.

Zu den Oxydationsversuchen wurde Jodbenzol in Essigsäure, sowie auch in Essigsäureanhydrid gelöst und der Einwirkung von Ozon unterworfen. Die Lösung trübte sich, es schied sich nach und nach ein fester Körper aus. Der Körper erwies sich aber nicht mehr als ein Benzolderivat, sondern war ein Gemisch von Jodiacetat und Jodijodat. Wahrscheinlich tritt zuerst eine Abspaltung von Jod ein, dieses wird dann in der bekannten Weise oxydiert. Durch Anwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel wurde an den Resultaten nichts geändert.

Versuche, Jodbenzol direkt, ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid, zum Jodoso oder Jodobenzol zu oxydieren, schlugen ebenfalls fehl. Bei Anwendung oder Weglassen von Lösungsmittel tritt immer zuerst Braunfärbung auf, also Jodabspaltung. Die Färbung verschwindet dann, das Jod wird zu Jodijodat oxydiert.

Da das Scheitern des Versuches auf die Unbeständigkeit des Jodbenzols gegenüber Ozon zurückzuführen ist, so konnte unter Umständen die Anwendung eines substituierten Jodbenzols besser zum Ziele führen. Als relativ beständige Körper werden von *Willgerodt* die Jodosoverbindungen der Homologen des Benzols beschrieben. Ich versuchte deshalb die

Oxydation von as-Jod-m-Xylol.

Wieder alles Erwarten konnte auch bei der Oxydation dieses Jodkohlenwasserstoffes kein günstigeres Resultat erzielt werden. Auch hier trat Abscheidung von Jod und Bildung von Jodoxyden ein. Somit kann man annehmen, dass sich einfache, jodsubstituierte Kohlenwasserstoffe und deren Homologe durch Ozon nicht in die Jodosoverbindungen überführen lassen, da zuerst durch die Einwirkung des Ozons das Jod vom Kohlenstoffring abgespalten wird.

Oxydation von o-Nitrojodbenzol.

Im Gegensatz zum Jodbenzol und seinen Homologen zeigen die in ortho-Stellung zum Jod negativ substituierten Kohlenwasserstoffe eine weit grössere Beständigkeit dem Ozon gegenüber: aus ihnen wird kein Jod mehr abspalten. Als Beispiel verwendete ich

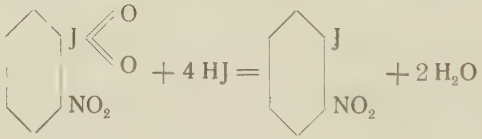
o-Nitrojodbenzol zur Oxydation. Die Jodosoverbindung dieses Körpers ist allerdings eine ziemlich unbeständige Verbindung und geht rasch in die Jodoverbindung über. Es war daher kaum zu erwarten, dass bei der Behandlung mit Ozon Jodosonitrobenzol als Endprodukt erhalten würde.

In der Tat erhielt ich bei der Oxydation von o-Nitrojodbenzol das o-Nitrojodobenzol.

2 g o-Nitrojodbenzol werden in 50 ccm $CHCl_3$ gelöst und der Oxydation mit Ozon unterworfen; es scheidet sich bald ein gelblich weisses Kristallpulver aus und dieses wird mit reinem Chloroform vom anhaftenden, unveränderten Nitrojodbenzol befreit. Aus Wasser einige Mal umkristallisiert bildet das Jodosonitrobenzol dünne, schwachdurchsichtige Täfelchen, wie sie schon *Willgerodt*[1]) beschrieben hat.

Zur Analyse wurde der Körper mit angesäuerter Jokaliumlösung zersetzt und ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene o-Nitrojodbenzol, das aus dem Kaliumjodid freigemachte Jod titriert.

Die Umsetzung der Jodoverbindung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Analyse

I. 0,1223 g Substanz verbrauchen . . . . 17,59 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung = 0,2233 g Jod
= 0,0141 g Sauerstoff.

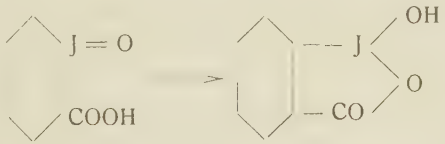
II. 0,0894 g Substanz verbrauchen . . . . 12,66 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung = 0,1607 g Jod
= 0,01012 g Sauerstoff.

Berechnet für	Gefunden.	
$C_6H_4NO_2JO_2$	I.	II.
O = 11,40 %	11,50 %	11,32 %

[1]) Ber. 33, 843.

Oxydation der o-Jodbenzoesäure.

Am meisten Aussicht bot die o-Jodbenzoesäure, denn das Jodosoderivat dieser Säure ist äusserst beständig. Allerdings haben die Untersuchungen von *Willgerodt*[1]) und *V. Meyer*[2]) ergeben, dass es sich in der Jodosobenzoesäure nicht mehr um eine eigentliche Jodosogruppe handelt. Durch einfache Oxydation mit Salpetersäure oder mit Permanganat gelingt es nur die o-Jodbenzoesäure in die Jodosoverbindung überzuführen. Die, über die Jodidchloride dargestellten m- und p-Jodosobenzoesäuren zeigen die Beständigkeit der ortho-Säure nicht, so dass *V. Meyer* für die ortho-Säure eine Ringbildung annahm, nach



Diese Annahme begründet die Beständigkeit und erklärt die Tatsache, dass Jodosobenzoesäure durch Kochen mit Wasser oder Alkalien nicht in die Jodoverbindung übergeht.

Es gelang mir denn auch durch Oxydation von o-Jodbenzoesäure in Chloroformlösung, ohne weiteres die Jodosoverbindung direkt in reinem Zustande zu erhalten.

Das Oxydationsprodukt, in Chloroformlösung erhalten, wird aus Wasser umkristilliert. Die Jodososäure scheidet sich dann in prachtvollen, atlasglänzenden Blättchen aus. Der Schmelzpunkt variiert, wie schon *V. Meyer* fand zwischen 224° und 234°.

Die Zersetzung mit saurer Jodkaliumlösung wurde von *V. Meyer*[3]) in einem zugeschmolzenen Rohre vorgenommen, da die vollständige Zersetzung erst in der Wärme vor sich geht. Man kann die Reaktion, ohne Verlust von Jod zu befürchten müssen, in einem Kolben mit Rückflusskühler vornehmen. Nach beendeter Zersetzung wird der Kühler mit Jodkaliumlösung ausgespühlt.

---

[1]) Ber. **25,** 2632.
[2]) Ber. **33,** 830.
[3]) Ber. **26,** 1744.

Analyse.

I. 0,2286 g Substanz verbrauchen . . . . 17,66 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung = 0,2240 g Jod
= 0,01412 g Sauerstoff.

II. 0,3984 g Substanz verbrauchen . . . . 30,58 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung = 0,3881 g Jod
= 0,02486 g Sauerstoff.

Berechnet für	Gefunden.	
$C_6H_4(JO)COOH$	I.	II.
O = 6,06 %	6,18 %	6,14 %

Zusammenstellung der Resultate des I. Teiles.

1. Die von *Ogier* beschriebene Oxydation von Jod mit Ozon kann vorteilhafter in Chloroformlösung vorgenommen werden.
2. Es entsteht bei dieser Oxydation nur ein einziges Jodoxyd, dem nicht die ihm von *Ogier* beigelegte Formel J_2O_3, sondern die Formel J_4O_9 zukommt.
3. Auf Grund der Analogie der Eigenschaften des J_4O_9 mit dem *Schützenberger*'schen Jodiacetat, sowie nach seinen übrigen Eigenschaften und Reaktionen ist das J_4O_9 als Jodat des dreiwertigen Jods, als Jodijodat $J(JO_3)_3$, aufzufassen.
4. Durch Oxydation von Jod in Essigsäureanhydrid gelingt es, Jodiacetat, vermengt mit Jodijodat, darzustellen.
5. Übereinstimmend mit den Resultaten von *Chrétien* wurde gefunden, dass beim Kochen von Jodsäure mit Schwefelsäure nur ein Körper, ein basisches Jodisulfat entsteht. Alle anderen von *Millon* beschriebenen Verbindungen sind Gemische des *Chrétien*'schen Salzes mit Jodpentoxyd.
6. Die *Millon*'schen Verbindungen lassen sich auch erhalten, durch Auflösen der entsprechenden Gemische von Jodsäure und Jod in 50°—60° warmer Schwefelsäure.
7. Alle diese Verbindungen von *Millon*, wie der reine *Chrétien*sche Körper gehen durch Zersetzung an der Luft in das basische Jodijodat, $J_2O_4 = J\begin{cases} O \\ (JO_3) \end{cases}$ über.
8. Die von *Millon* beschriebene Niederjodsäure $J_{10}O_{19}$ existiert nicht.
9. Einfache jodsubstituierte Kohlenwasserstoffe und deren Homologe können durch Ozon nicht in die Jodosoverbindungen

übergeführt werden. Durch die Einwirkung von Ozon wird Jod abgspalten.

10. In ortho-Stellung zum Jod negativ substituierte Jod-Arylverbindungen werden, je nach der Beständigkeit der Jodosoverbindung, in die entsprechenden Jodoso- oder Jodo-Verbindungen übergeführt. Demgemäss entsteht:
11. Aus o-Jodnitrobenzol durch Ozon o-Jodonitrobenzol.
12. Aus o-Jodbenzoësäure, o-Jodosobenzoësäure.

ZWEITER TEIL:

HYDRODERIVATE DES CHINDOLINS

Einleitung.

Drei verschiedene Synthesen führen zu dem Chindolin, einer Kombination des Indol- und Chinolinkernes.

Durch Kochen des o-Nitrobenzylmalonesters in alkoholischer Lösung mit 50proz. Natronlauge, erhielten *Fichter* und *Boehringer*[1]) unter Ringbildung ein Dioxyderivat des Chindolins. Durch Reduktion mit Phenylhydrazin gelangt man daraus zu einem Monooxychindolin.

Hier möchte ich einschaltend bemerken, dass ich bei der Nacharbeitung der Vorschrift von *Boehringer*[2]) fand, dass die Reduktion nicht bei 100°, sondern bei 135° ihren günstigsten Verlauf zeigt. Bei 100° entsteht nur eine ganz geringe Menge Monooxyderivat; vermutlich ist diese Zahl durch einen Irrtum in die Dissertation aufgenommen worden.

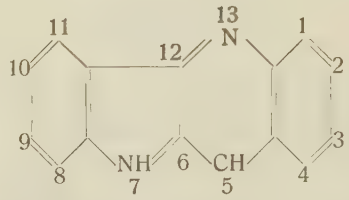
Bei energischer Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor erhielten die genannten Autoren eine Base $C_{15}H_{10}N_2$, welche die erwähnte Kombination von Indol- und Chinolinring darstellt und, um dies anzudeuten, mit dem Namen Chindolin bezeichnet wurde.

Auf ganz anderem Wege, durch Erhitzen von Indigo-Anilidverbindungen und deren Homologen mit Kalilauge auf 270° gelangten *Grandmougin* und *Dessoulavy*[3]) neben Anthranilsäure ebenfalls zu Chindolin.

Grandmougin[4]) schlägt eine Abänderung, der von *Boehringer*[5]) angewandten Nummerierung des Chindolinringes vor. *Boehringer* hatte das dem Pyrrolstickstoff benachbarte Kohlenstoffatom nicht in die Nummerierung einbezogen, da ihm keine Substitution an jenem

[1]) Ber. **39**, 3932.
[2]) Inaug. Diss. 1907 Basel, Seite 31.
[3]) Ber. **42**, 3639.
[4]) Laut einer privaten Mitteilung des Herrn Prof. *Grandmougin*.
[5]) Inaug. Diss. Basel 1907. S. 15.

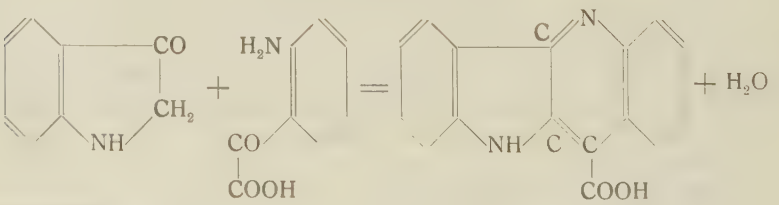
C-Atom bekannt war. *Grandmougin* und *Dessoulavy* haben aber Abkömmlinge beschrieben, wo unter Aufhebung der doppelten Bindungen eine Seitenkette gerade an jenem C-Atom sich anheftet. Demzufolge wäre nun folgendes Schema der Nummerierung zugrunde gelegt:



An Hand dieses Schemas wäre z. B. das von *Boehringer* als 5,6 bezeichnete Dioxychindolin als 5,7-Dioxychindolin zu benennen.

Durch eine gütige Privatmitteilung des Herrn Prof. *Noelting*, die auch von der Badischen Anilin- und Sodafabrik bestätigt wurde, erfuhr ich, dass das Chindolin sich als identisch erwiesen hat mit einem schon vor langer Zeit von *P. Schützenberger*[1]) und *Giraud*[2]) unter dem Namen Indolin dargestellten Körper.

Durch Erhitzen von Indigo mit alkalischer Hydrosulfitlösung, bei Gegenwart von Zinkstaub, auf 180° erhielt *Schützenberger* einen Körper, dem er die Zusammensetzung $C_{32}H_{22}N_4O_4$ zuschrieb und den Namen Flavindin gab. Dieser Körper ist nun nichts anderes als eine Chindolincarbonsäure, $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Nach der „B. A. S. F." entsteht die Chindolincarbonsäure aus Indigo mit Alkali, bei Gegenwart von Reduktionsmitteln aus intermediär gebildetem Indoxyl und Isatin (bezw. Isatosäure) nach:



[1]) C. R. **85**, 147 (1877).
[2]) C. R. **89**, 104 (1880), C. R. **90**, 1429 (1881).

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die gütige Überlassung von 500 g auf dem angedeuteten Wege gewonnener Chindolincarbonsäure, die mir als Ausgangsmaterial zu meiner Arbeit diente, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Durch Erhitzen der Chindolincarbonsäure auf 300° entsteht Chindolin in nur schlechter Ausbeute. In wässeriger Lösung gelingt die Abspaltung der Carboxylgruppe nur unter gleichzeitiger Anwendung von Reduktionsmitteln, wobei offenbar intermediär ein unbeständiges Reduktionsprodukt entsteht, das seinerseits die Carboxylgruppe abspaltet und dann durch Oxydation Chindolin liefert. Auf diesem Wege erhielten *Schützenberger* und *Giraud* mittels Natriumamalgam aus dem Flavindin das Indolin. Infolge mangelnder Reinheit und geringer Menge der schwer zugänglichen Substanzen gelang es diesen Forschern jedoch nicht, die richtige Zusammensetzung und die Beziehungen zwischen Flavindin und Indolin zu ermitteln. *Schützenberger* glaubte, dass es sich um den Austritt von Sauerstoff handle, und legte dem Indolin die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ bei: unter dieser Formel ist es in die Handbücher übergegangen, und die Identität mit dem Chindolin $C_{15}H_{10}N_2$ musste den früheren Beobachtern entgehen.

Darstellung von Chindolin aus Chindolincarbonsäure.

Versuche, die Carboxylgruppe mit Alkalien oder Säuren aus der Chindolincarbonsäure direkt abzuspalten blieben erfolglos. Die Anwendung eines Reduktionsmittels ist unerlässlich. Die von *Schützenberger* angewandte Methode mit Natriumamalgam ist, der schlechten Ausbeute und des langsamen Verlaufes wegen, sehr umständlich und zeitraubend.

Ein viel glatter verlaufendes Verfahren fand ich in der Anwendung von Zinkstaub und Alkali. Die dunkelgefärbte Lösung des Natriumsalzes in Alkali wird beim Kochen mit Zinkstaub

farblos. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Durchleiten von Luft das Chindolin aus. Man kann annehmen, dass zuerst eine Dihydrocarbonsäure entsteht, die in der alkalischen Lösung, während des Durchleitens von Luft teilweise die Carboxylgruppe abspaltet und dann zu Chindolin oxydiert wird; ein beträchtlicher Teil aber regeneriert bei der Einwirkung des Luftsauerstoffes einfach wieder Chindolincarbonsäure. Demnach würden sich folgende Vorgänge in der Lösung abspielen:

a) $C_{16}H_{10}O_2N_2 + H_2 = C_{16}H_{12}O_2N_2$
b) $C_{16}H_{12}O_2N_2 - CO_2 = C_{15}H_{12}N_2$
c) $C_{15}H_{12}N_2 + O = C_{15}H_{10}N_2 + H_2O$
d) $C_{16}H_{12}O_2N_2 + O = C_{16}H_{10}O_2N_2 + H_2O$.

Nie gelang es, alles in Chindolin zu verwandeln, trotz Abänderungen der Versuchsbedingungen. Die beste Ausbeute an Chindolin erhielt ich nach folgendem Verfahren:

10 g Natriumsalz der Chindolincarbonsäure werden in ca. 180 ccm 10 prozentiger Natrium- oder besser Kaliumhydroxydlösung gelöst, zum Sieden erhitzt und Zinkstaub eingetragen bis zur Entfärbung der zuerst dunkelbraun gefärbten Lösung. Vorteilhaft wird unter möglichstem Luftabschluss am Rückflusskühler gearbeitet, um eine frühzeitige Bildung von Chindolin durch Berührung mit dem Luftsauerstoff zu verhindern. Nach ungefähr halbstündigem Sieden wird die Lösung rasch, noch siedend heiss, vom ungelösten Zinkrückstand auf der Nutsche abfiltriert. Schon in der Saugflasche beginnt die Ausscheidung gelblich-weisser Flocken von Chindolin, gleichzeitig färbt sich die Lösung auch wieder gelb bis braun infolge Rückbildung des Salzes der Carbonsäure. Das Filtrat wird in einen grossen Kolben gebracht und Luft durchgesaugt. Unter starker Schaumentwicklung geht die Bildung des Chindolins nun rasch von statten. Sobald das Schäumen nachlässt, ist die Ausscheidung beendet. Das Chindolin wird abgesaugt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Im Filtrat befindet sich die zurückgebildete Carbonsäure, als Natriumsalz gelöst. In dieser ersten Operation werden 50 % der theoretischen Ausbeute an Chindolin erhalten. Das Filtrat, das chindolincarbonsaure Natrium enthaltend, wird mit Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene freie Carbonsäure abfiltriert und einer zweiten

Reduktion unterworfen. Die zweite Operation liefert eine weitere Ausbeute von ca. 20 % an Chindolin. Nach dreimaliger Reduktion wurden insgesamt 75—80 % der theoretischen Menge an Chindolin erhalten. Das auf diese Weise gewonnene Chindolin ist beinahe rein, nach einmaligem Umkristallisieren aus Toluol oder Alkohol besitzt es den Schmelzpunkt 248° und kann zur weiteren Bearbeitung benützt werden.

Versuche, durch Zufügen von kräftigeren Oxydationsmitteln, als Luftsauerstoff, in die reduzierte Lösung, die erstmalige Ausbeute an Chindolin zu steigern blieben erfolglos.

Natriumhypochlorit bewirkt Zerstörung des Chindolins. Natriumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd geben keine bessere Ausbeute und das erhaltene Chindolin ist nicht so rein, wie das durch Oxydation mit Luft gewonnene.

Bromderivate des Chindolins.

a) Bromchindolin.

Alle dem Chindolin vergleichbaren Körper reagieren mit Halogenen, unter Bildung von meist halogenreichen Substitutions- oder Additionsprodukten.

So existiert beispielsweise ein Pentachlorpyrrol[1]), das mit Phosphorpentachlorid aus dem Dichlormaleïnimid entsteht, und Carbazol gibt durch direktes Chlorieren in Eisessiglösung Tri-, Hexa- und Octachlorderivate.

Auch Indol lässt sich in Halogenderivate überführen.

Von *Schützenberger*[2]) ist bereits ein Dichlorderivat des nun mit Chindolin identifizierten Indolins dargestellt worden; dagegen sind in der Literatur bis jetzt noch keine Bromabkömmlinge des Chindolins erwähnt.

Versetzt man eine Lösung von Chindolin in Eisessig mit in Eisessig gelöstem Brom im Überschuss, so tritt momentane Fäl-

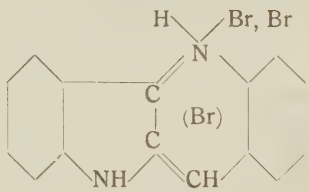
[1]) Vergl. Anschütz, Schröter, Ann. **295**, 82.
[2]) Compt. rend. **89**, 104.

lung eines bromreichen Niederschlages ein. Der Körper enthält drei Bromatome auf eine Chindolinmolekel und besitzt die Eigenschaft, eines derselben leicht abzugeben. Ein weiteres Bromatom ist ionisierbar und lässt sich mit Silbernitrat fällen; nur ein Bromatom ist an Kohlenstoff gebunden. Nach Verlust des ersten Bromatoms liegt also das bromwasserstoffsaure Salz eines Monobromchindolins vor.

Das erste Bromatom zeichnet sich durch eine sehr lockere Bindung aus, schon Kochen mit Alkohol entfernt es vollkommen.

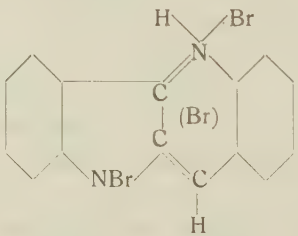
Zur Erklärung dieser Tatsachen sind hauptsächlich zwei Annahmen über die Konstitution des Tribromderivates möglich, nämlich entweder handelt es sich um ein Monobromchindolinbromhydrat-perbromid, oder um ein Dibromchindolin-bromhydrat, wobei das eine Bromatom an den Pyrrolstickstoff gebunden wäre. Beide Annahmen würden die leichte Abspaltbarkeit eines Bromatomes erklären. Die erste Hypothese würde (ohne vorderhand Rücksicht auf die Stellung des an Kohlenstoff gebundenen Bromatomes zu nehmen) durch folgende Formel wiedergegeben:

1.

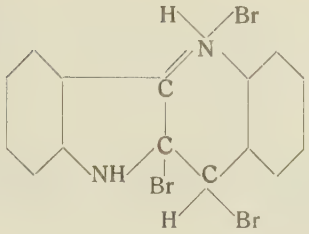


Der zweiten Annahme würde folgendes Schema Ausdruck geben:

2.



Eine dritte Annahme, eine Addition von Brom, wie sie beim Bromieren von Chinolin eintritt, fällt ausser Betracht. In einem Additionsprodukt wie z. B.

3. 

müssten zwei Bromatome die gleichen Funktionen haben, was aber bei den zwei in Frage stehenden Bromatomen im Tribromchindolin nicht der Fall ist. Ein Bromatom wirkt auf Kaliumjodid unter Freimachen eines Jodatomes ein, eine Reaktion, die ein Additionsprodukt nicht aufweisen würde.

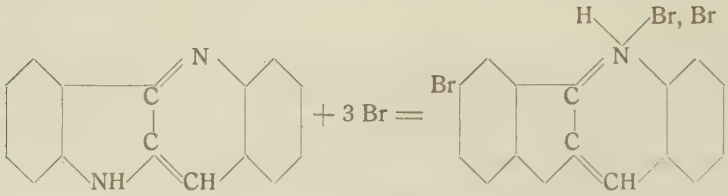
Gegen die erste Formel spricht der Umstand, dass sie keinem normalen Typus von Perhalogeniden entspricht. Auch die Perjodalkylate des Chindolins haben drei Atome Jod. Allein es finden sich in der Literatur auch solche anomale Di-, Tetra- und Hexajodide beschrieben. Diese sind nach *Werner* als Additionsprodukte mehrerer Moleküle eines Haloidsalzes an Halogene aufzufassen. Für das Bestehen eines Perbromides spricht auch die Tatsache, dass bei der Umsetzung mit Kaliumjodid unter Bindung des zunächst freigewordenen Jods sofort ein dunkelgefärbtes Perjodid gebildet wird. — Wäre das dritte Bromatom an den Pyrrolstickstoff an Stelle von Wasserstoff gebunden, so müsste in der, vom Brom abfiltrierten Mutterlauge eine Molekel Bromwasserstoff in freiem Zustande vorhanden sein. Dies ist aber nicht der Fall; vermeidet man beim Bromieren einen Überschuss an Brom, so ist im Filtrat kaum merklich Halogen nachzuweisen. Aus den genannten Gründen glaube ich annehmen zu können, dass eine Substitution am Stickstoff ausgeschlossen ist und dass für das Bromderivat des Chindolins die Formel 1. in Betracht kommt.

Was die Stellung des an Kohlenstoff gebundenen Jods anbetrifft, so lässt die ausserordentliche Beständigkeit des Monobromchindolins gegenüber Alkalien, Phenylhydrazin usw. eine Substitution im Pyridinkern unwahrscheinlich erscheinen. Die Tatsache, dass am Pyrrolstickstoff acetyliertes Chindolin dem

Brom den Eintritt in den Kern verwehrt, rechtfertigt die Annahme, dass das substituierte Brom in Para-Stellung zum Pyrrolstickstoff steht. Das primäre Bromierungsprodukt ist somit als

10-Bromchindolin-13-Perbromhydrat

zu bezeichnen und der Bromierungsvorgang durch folgende Gleichung auszudrücken:



Die Darstellung des 10-Bromchindolin-13-Perbromhydrat geschieht folgendermassen:

10 g Chindolin werden in der Kälte in 200 g Eisessig gelöst und unter Schütteln wird in Eisessig gelöstes Brom im Überschuss zugegeben (ca. 15 g Brom). Augenblicklich fällt das dunkelgelbe, unlösliche Perbromhydrat aus, das abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Das getrocknete, gelbe Pulver ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und kann nicht ohne Zersetzung umkristallisiert werden.

Analysen:

1. Gesamtbrom.

a) 0,3848 g Substanz geben . . . . . 0,4756 g AgBr
= 0,2024 g Br.

b) 0,3410 g Substanz geben . . . . . 0,4179 g AgBr
= 0,1778 g Br.

Berechnet für:	Gefunden.	
$C_{15}H_{10}N_2Br_3$	a)	b)
Br = 52,25 %	52,59 %	52,14 %

2. Jonisierbares Brom,

in schwefelsaurer Lösung mit Silbernitrat bestimmt.

0,2753 g Substanz geben . . . . . 0,2223 g AgBr
= 0,09457 g Br.

Berechnet für:	Gefunden.
$C_{15}H_{10}N_2Br_3$	
Br = 34,92%	34,35%

3. Jodometrisch titrierbares Brom.

Das aus Kaliumjodid in Freiheit gesetzte Jod kann nicht direkt titriert werden, da sich ein Perjodid bildet, das sich wohl mit Thiosulfat umsetzt, aber nicht auf Stärke-Indikator reagiert. Es muss in bicarbonat-alkalischer Lösung ein Überschuss an Thiosulfat zugegeben werden und dieser mit Jodlösung zurücktitriert werden. Selbst in diesem Fall ist der Umschlag nicht scharf, da sich sofort wieder Perjodid bildet.

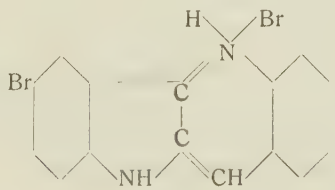
0,4343 g Substanz werden mit 40 ccm Thiosulfatlösung versetzt, zum Zurücktitrieren sind nötig 30,81 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung, es wurden demnach verbraucht

9,19 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung = 0,0735 g Br

Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2Br_3$	Gefunden
Br = 17,42%	16,92%

Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man aus dem Perbromid das

10-Bromchindolin-13-Bromhydrat.



in feinen gelben, unschmelzbaren Nadeln. In gewöhnlichem Alkohol tritt teilweise Hydrolyse ein, so dass stets zu wenig Brom gefunden wird. Dies lässt sich vermeiden durch Umkristallisieren des Bromhydrats aus bromwasserstoffhaltigem Alkohol.

Analysen.

1. Gesamtbrom.

a) 0,1602 g Substanz aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert geben . . . . 0,1522 g AgBr = 0,06477 g Br

b) 0,2608 g Substanz aus HBr haltigem Alkohol umkristallisiert geben . . . . 0,2588 g AgBr = 0,1101 g Br.

2. Ionisierbares Brom

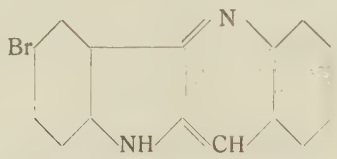
ist in einem, aus gewöhnlichem Alkohol kristallisierten Präparat bestimmt worden und daher auch zu niedrig.

0,1934 g Substanz geben 0,0834 g AgBr = 0,0355 g Br.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{15}H_{10}N_2Br_2$	a)	b)
Gesamtbrom = 42,29%	40,40%	42,23%
Bromidbrom = 21,15%	18,35%	—

Aus dem Bromchindolinbromhydrat endlich erhält man mit alkoholischer Kalilauge das

10-Bromchindolin.



5 g Bromchindolinbromhydrat werden in alkoholischer Kalilauge gelöst, mit Wasser das Bromchindolin ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Das rohe Bromchindolin wird einige Male aus Xylol umkristallisiert und bildet dann hellgebe Nadeln vom Schmelzpunkt 304°. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Mit verdünnter Mineralsäure bildet es schwerlösliche, dunkelgelbe Salze.

Analysen.

1. 0,2220 g Substanz geben . . . . . 18,5 ccm N bei 20° C und 750,2 mm Druck.

2. 0,1493 g Substanz geben . . 0,0926 g AgBr = 0,0394 Br.
3. 0,1280 g Substanz geben . . 0,08016 g AgBr = 0,0341 Br.

Berechnet für		Gefunden.	
$C_{15}H_9N_2Br$	1.	2.	3.
N = 9,43%	9,58%	—	—
Br = 26,91%	—	26,40%	26,65%

b) Einwirkung von Brom auf Acetylchindolin.

Wie ich schon erwähnt habe, verhindert die Acetylgruppe am Pyrrolstickstoff die Substitution durch Brom im Chindolin-Molekül.

Versetzt man eine Eisessiglösung von Acetylchindolin mit Brom, so scheidet sich ein dunkelrotgefärbter, unlöslicher Niederschlag aus. Dieser rotgefärbte Körper verliert schon an der Luft, vorzüglich aber im Vacuum einen Teil seines Broms und geht in ein gelbes Produkt über. Ich vermutete, analog wie beim Bromchindolin, ein Perbromhydrat eines bromsubstituierten Acetylchindolins vor mir zu haben. Diese Ansicht erwies sich aber als irrig. Nach dem Behandeln mit alkoholischem Kali erhielt ich einen bromfreien Körper, der sich als identisch mit Chindolin erwies. Eine eigentliche Substitution hatte also in diesem Falle nicht stattgefunden.

Es könnte hier bei der Bromierung des Acetylchindolins der Fall eintreten, dass sich Additionsprodukte, wie sie zum Teil die Bromierung des Chinolins liefert, eintreten. Denn die Reaktion muss im Pyridinkern eingetreten sein, da die Pyrrolseite durch Acetylieren ausgeschaltet ist. In der Tat ist beim Chinolin [1]) ein Additionsprodukt mit vier Atomen Brom bekannt, das mit Kali oder Schwefelwasserstoff Chinolin regeneriert.

Kristallisiert man aber den ursprünglich erhaltenen dunkelroten Körper um, aus Alkohol oder Eisessig, so erhält man ein bromhaltiges Produkt, dessen Bromgehalt auf ein Monobromchindolin schliessen lässt. Allein sein Brom ist vollständig ionisierbar und lässt sich in schwefelsaurer Lösung mit Silbernitrat bestimmen. Es kann sich also nur um ein Acetylchindolinbrom-

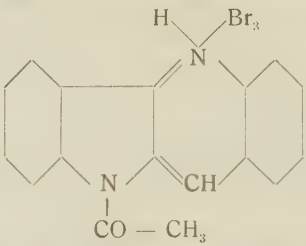
[1]) Vergl. Beilstein IV, Seite 248.

hydrat handeln und der primär erhaltene Körper wäre ein Acetylchindolinperbromhydrat.

Diese Annahme lässt sich direkt beweisen. Löst man Acetylchindolin in Eisessig und fügt mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig zu, so entsteht das Acetylchindolin-Bromhydrat, das sich als vollkommen identisch erweist mit dem, nach dem Umkristallisieren des Bromierungsprodruktes erhaltenen Körper. Bringt man zu der Lösung des Bromhydrates in Eisessig Brom, so fällt das rote Perbromid aus. Somit erhält man durch Bromieren des Acetylchindolins, das

7-Acetylchindolin-13-Perbromhydrat,

ein sehr unbeständiger Körper, dem wahrscheinlich die Forme

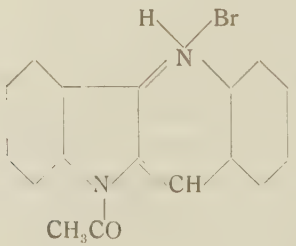


zukommt. Es ist nicht möglich, den Körper ohne Verlust von Brom zu trocknen, von einer Analyse wurde deshalb abgesehen.

Das Perbromid wird aus Alkohol kristallisiert, wobei sich das

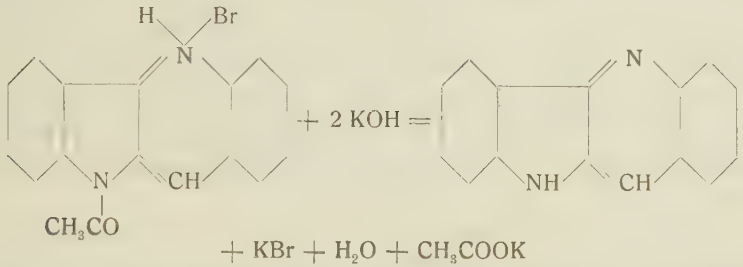
7-Acetylchindolin-13-Bromhydrat

bildet.



Dasselbe wird zur vollständigen Reinigung, da ihm immer etwas Bromchindolin beigemengt ist, in Chloroform gelöst, eingedunstet und nochmals aus Eisessig kristallisiert. Es bildet dann gelbe, bei 272° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Durch Behandeln

mit Alkalien geht dasselbe, unter gleichzeitiger Verseifung in Chindolin über.



$$+ KBr + H_2O + CH_3COOK$$

Claus und *Collischonn*[1]) beobachteten beim Chinolin einen ganz analogen Fall. Beim Bromieren von Chinolin in Ätherlösung erhielten sie ein Tribromchinolin, das leicht zwei Atome Brom abspaltet, während Chinolinbromhydrat zurückbleibt. Auch in diesem Fall gelang es den Autoren durch Addition von Brom an Chinolinbromhydrat das Tribromderivat zu erhalten.

Analysen.

1. 0,1058 g Substanz geben, nach Carius, 0,0597 g AgBr = 0,0254 g Br.
2. 0,1023 g Substanz geben, nach Pringsheim, 0,0570 g AgBr = 0,0243 g Br.
3. 0,1243 g Substanz geben in schwefelsaurer Lösung 0,0687 g AgBr = 0,0292 g Br.
4. Acetylchindolin-Bromhydrat direkt mit HBr dargestellt: 0,2511 g Substanz geben 0,1436 g AgBr = 0,0611 g Br.

Berechnet für	Gefunden.			
$C_{17}H_{14}N_2Br$	1.	2.	3.	4.
Br = 23,44 %	24,01 %	23,71 %	23,53 %	24,34 %

Bemerkenswert erscheint die Fähigkeit des 7-Acetylchindolins mit Bromwasserstoff ein normales Bromhydrat zu bilden; eine solche Salzbildung ist aber nur möglich bei Ausschluss des Wassers, denn wässerige Säuren verseifen Acetylchindolin beim Erwärmen augenblicklich.

[1]) Ber. **19**, 2766.

Nitrosochindolin.

In konzentrierter Eisessiglösung reagiert Chindolin mit Natriumnitrit, in der Kälte unter Bildung eines hellgelben, in der Siedehitze unter Bildung eines schön rot gefärbten Körpers. Die Beobachtung dieser Reaktion teilte Professor *Grandmougin* in einem gütigen Privatschreiben mit, er vermutete im ersten Fall ein Nitrosoderivat, im zweiten ein Oxydationsprodukt vor sich zu haben.

Ich befasste mich dann mit der näheren Untersuchung dieser beiden Körper und bin zu dem Ergebnis gelangt, dass die Reaktion in der Kälte zu einem Chindolinnitrit $C_{15}H_{10}N_2HNO_2$ führt. Die Reaktion in der Hitze hingegen liefert ein echtes Nitrosoderivat.

5 g Chindolin werden in der Wärme in Eisessig gelöst, die Lösung gut abgekühlt und unter Schütteln 2—3 g Natriumnitrit eingetragen. Die Lösung erstarrt bald zu einer blassgelben Kristallmasse. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Das Chindolinnitrit stellt blassgelbe, feine verfilzte Nadeln dar, vom typischen Aussehen der Chindolinsalze.

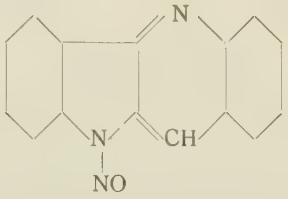
Das Nitrit wird leicht hydrolytisch gespalten, schon an der Luft gibt es etwas salpetrige Säure ab. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren tritt vollkommene Zersetzung ein in Chindolinsalze und salpetrige Säure. Eisessig bewirkt in der Wärme ebenfalls Zersetzung unter teilweiser Bildung des im Folgenden zu beschreibenden Nitrosoderivates:

5 g Chindolin werden in ca. 30 ccm Eisessig gelöst und in der Hitze Natriumnitrit im Überschuss eingetragen. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenes Chindolinnitrit wird einige Zeit gekocht, wobei das Nitrit wieder verschwindet. Es bildet sich eine dunkelrote Lösung, die dann plötzlich zu einer rotgefärbten Kristallmasse erstarrt. Diese wird von der Mutterlauge getrennt und nach dem Trocknen aus Benzol kristallisiert. Der rohen Kristallmasse ist aber stets noch etwas Chindolinnitrit beigemischt, das beim Erwärmen mit Benzol in Chindolin übergeht. Um das Chindolin zu entfernen wird das einmal kristallisierte Produkt

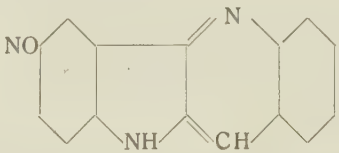
mit sehr verdünnter, kalter Salzsäure behandelt, wodurch die Chindolinbase in das Chlorhydrat übergeht und bei weiterem Kristallisieren aus Benzol zurückbleibt. Nach dreimaliger Kristallisation ist das Nitrosochindolin analysenrein und stellt so prachtvolle, grosse rote Nadeln dar, die bei 275° schmelzen.

Das Nitrosochindolin ist keine Base mehr und lässt sich, gemäss seinen Eigenschaften, als

7-Nitrosochindolin



auffassen. Es zeigt dem Nitroso-Indol ähnliche Eigenschaften. In verdünnten Mineralsäuren ist das Nitrosochindolin unlöslich, ebenso in wässerigen Alkalien. Starke alkoholische Kalilauge löst es mit tief blauer Farbe, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich gelbrote Flocken aus. Kochen mit alkoholischer Salzsäure bewirkt Abspaltung der Nitrosogruppe und Rückbildung von Chindolin. Bei Behandlung mit konz. Salzsäure und Zinn entstehen zuerst, unter Umschlag der roten Farbe in gelb, Körper die in wässerigen und alkoholischen Alkalien mit violetter Farbe löslich sind und mit Säuren einen Farbenumschlag in gelb geben. Bei weiterer energischer Reduktion entsteht ein Produkt, das nicht mehr alkalilöslich ist, in ätherischer Lösung die Fluorescenz des Chindolins aufweist, aber einen bei ca. 300° liegenden Schmelzpunkt besitzt. Es könnte sich hier um die Bildung eines Aminochindolins handeln, unter der Annahme, dass zuerst eine Umlagerung in das p-Nitrosochindolin



stattfindet. Eine solche Umlagerung ist beim Nitrosocarbazol bekannt.

Analysen.

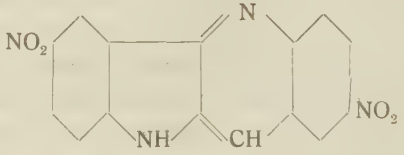
1. 0,1954 g Substanz geben . . . . . 29,00 ccm N bei 21° C und 732,5 mm Druck.
2. 0,1545 g Substanz geben . . . . . 22,8 ccm N bei 18° C und 738 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden.	
$C_{15}H_9N_2NO$.	1.	2.
$N = 17{,}00\,\%$	$16{,}62\,\%$	$16{,}95\,\%$

Dinitrochindolin.

Boehringer[1]) glaubte, dass bei der Behandlung des Chindolins mit warmer konz. Salpetersäure Zerstörung der Substanz eintrete. *Schützenberger*[2]) hingegen beschreibt ein Dinitro-Indolin, das bei Umrechnung der Zahlen auf Chindolin, auch einem Dinitrochindolin entsprechen müsste.

Ich fand die Angaben *Schützenbergers* bestätigt, beim Lösen von Chindolin in siedender Salpetersäure erhielt ich ein Dinitrochindolin



(Stellung der Nitrogruppen nicht bewiesen.)

5 g Chindolin werden mit 80 ccm konz. Salpetersäure übergossen, erwärmt und gekocht bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten scheiden sich nadelförmige Kristalle des Dinitrochindolins ab. Das abgekühlte Gemisch wird in Wasser gegossen, abgesaugt und getrocknet. Das rohe Dinitroprodukt wird aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, umkristallisiert. Man erhält nur unansehnliche Kristallkrusten, besser geht die Kristallisation aus Chinolin. Das Dinitrochindolin ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Durch Kochen mit Mineralsäuren verändert es sich nicht. In wässerigen und alkoholischen Alkalien

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1907, Seite 37.
[2]) Compt. rend. **89** (1880).

löst es sich mit rotvioletter Farbe. Aus ammoniakalischer Lösung kommt es nach Verdunsten des Ammoniaks wieder unverändert heraus.

Analyse.

0,1651 g Substanz geben . . . . . 26,40 ccm N bei 17° C und 738,5 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_8N_2(NO_2)_2$	Gefunden
N = 18,22%	18,29%

Hydrierung des Chindolins.

Hydrierungsprodukte des Chindolins sind bis zurzeit noch keine beschrieben worden. Ich versuchte deshalb die Anlagerung von Wasserstoff an das Chindolin vorzunehmen.

Acridin[1]) geht bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure in ein Dihydroacridin über, das keine Base mehr ist und sich sehr leicht oxydiert unter Rückbildung von Acridin.

Chinoline[2]) gehen bei der Reduktion in Tetrahydrochinoline über, indem der Pyridinkern 4 Atome Wasserstoff aufnimmt. Diese hydrierten Chinoline verhalten sich wie sekundäre Amine und bilden mit salpetriger Säure Nitrosamine.

Chindolin nun erweist sich als sehr beständig nascierendem Wasserstoff gegenüber. Die Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol blieb erfolglos. Aus dem Amylalkohol konnte nach der Einwirkung des Natriums mit verd. Salzsäure stets nur reines Chindolin ausgezogen werden. Es ist freilich möglich, dass bei dieser Reduktion das unten zu beschreibende Hydrochindolin entsteht, aber sich am Luftsauerstoff wieder oxydiert.

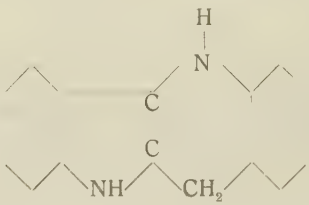
Besser zum Ziele führt eine energische Reduktion mit konz. Salzsäure und Zinn in der Siedehitze. Auch hier geht die Reduktion nur schwer vor sich, und es ist ungefähr das zwanzig-

[1]) Vergl. Beilstein IV, Seite 396.
[2]) Vergl. Beilstein IV, Seite 203, 253.

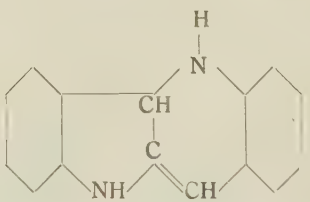
fache der berechneten Menge Zinn notwendig, um eine Entfärbung der salzsauren Chindolinlösung herbei zu führen.

Die Analyse des hydrierten Chindolins ergab ein Dihydrochindolin. Das Dihydrochindolin ist ein sehr unbeständiger Körper, unter dem Einfluss von oxydierenden Mitteln bildet sich sofort wieder Chindolin zurück. Das Verhalten des Körpers spricht für eine Hydrierung im Pyridinkern, für ein dem Dihydroacridin analoges

5-13-Dihydrochindolin.



Dass der Pyridinstickstoff hydriert worden ist, beweist die Tatsache, dass das Dihydrochindolin ein Diacetylderivat bildet, während Chindolin nur am Pyrrolstickstoff acetyliert werden kann. Es könnte allenfalls noch folgende Formulierung in Betracht fallen:



Diese zweite Formel wird durch die Existenz des später zu beschreibenden Dibromchindolins hinfällig.

Die Darstellung des Dihydrochindolins zur Analyse erfordert, der Empfindlichkeit des Körpers gegen Sauerstoff wegen, besondere Sorgfalt.

2 g Chindolin werden in 40 ccm Alkohol gelöst und, mit 100—150 ccm konz. Salzsäure versetzt, in einen ca. 500 ccm fassenden Rundkolben gebracht. Der Kolben wird am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt und granuliertes Zinn zugegeben bis

die Lösung farblos erscheint. Die Dauer der Reduktion beträgt ungefähr zwei Stunden: gegen Schluss der Operation wird der Kühler weggenommen, so dass der Alkohol verdampft. Das Chlorhydrat des Dihydrochindolins ist in Form eines Zinndoppelsalzes in Lösung. Die entfärbte, noch stark saure Lösung wird auf ungefähr 600 ccm verdünnt und von den Zinnrückständen abfiltriert. Wird alsdann mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das vom Zinnsulfid befreite Filtrat unter Eiskühlung mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, so fällt die weisse Dihydrochindolinbase aus, die mit insgesamt ungefähr 150 ccm Äther ausgeschüttelt wird. Die mit Kaliumcarbonat gut getrocknete, ätherische Lösung wird, unter Vermeiden jeder Erwärmung, im Vacuumexsiccator zur Trockne eingedunstet. Die getrocknete, farblose Kristallmasse kommt in einen kleinen Erlenmeyerkolben, um dort in möglichst wenig absolutem Äther gelöst und mit dem gleichen Volumen niedrigstsiedenden (30°—40°) absoluten Petroläthers versetzt zu werden: der Kolben wird sodann gut verkorkt. Das Dihydrochindolin kristallisiert in prächtig glänzenden, farblosen, konzentrisch angeordneten Kristallbüscheln. Die Kristalle werden durch Abtropfenlassen von der Mutterlauge getrennt, mit wenig frischem Petroläther gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die getrockneten, vollständig farblosen, durchscheinenden Kristalle besitzen einen Schmelzpunkt von 172°. Es gelingt nur bei schnellem Erwärmen einen scharfen Schmelzpunkt zu erhalten: gewöhnlich bildet sich beim Erwärmen zum Teil schon Chindolin und es schmilzt dann der grössere Teil erst über 200°.

Analysen.

1. 0,2109 g Substanz geben . . . . 0,1051 g H_2O und 0,6330 g CO_2.
2. 0,2221 g Substanz geben . . . . 0,1229 g H_2O und 0,6693 g CO_2.
3. 0,2041 g Substanz geben . . . . 23,70 ccm N, bei 22,5° und 725,5 mm Druck.
4. 0,1742 g Substanz geben . . . . 19,55 ccm N, bei 21° und 736,0 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden.			
$C_{15}H_{12}N_2$	1.	2.	3.	4.
C = 81,76%	81,86%	82,19%	—	—
H = 5,49%	5,57%	6,19%	—	—
N = 12,75%	—	—	12,82%	12,62%

Im Gegensatz zum Dihydroacridin, das keine Base mehr ist, ist das Dihydrochindolin noch stark basisch. Es ist in verd. Mineralsäuren leicht löslich und bildet Salze mit zwei Äquivalenten Säure.

Oxydationsmittel bilden unverzüglich das Chindolin zurück. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure scheidet sich sofort das schwerlösliche Chindolinnitrat aus. Chromsäure oxydiert erst in der Wärme, Permanganat schon in der Kälte zu Chindolin.

Dihydrochindolin ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Toluol u. s. w., kann aber nicht mit den Lösungsmitteln erwärmt werden, ohne dass sofort bei höheren Temperaturen Oxydation einträte.

Mit Stannochlorid bildet das Dihydrochindolin ein schön kristallisiertes Doppelsalz, das aber nur bei Gegenwart eines Überschusses von Stannochlorid beständig ist; beim Umkristallisieren zerfällt es. Schon nach einmaliger Kristallisation aus Wasser und Salzsäure sind nur noch 2—3% Zinn in den Kristallen enthalten.

Auf diese Weise lässt sich aus dem, zunächst aus der konzentrierten Reduktionsflüssigkeit auskristallisierenden Zinndoppelsalz, das

Dihydrochindolin-Dichlorhydrat, $C_{15}H_{12}N_2 . 2HCl$

isolieren. Durch dreimaliges Lösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäuregas wird das Chlorhydrat in reinem Zustande, in farblosen Kristallnadeln erhalten. Das Dihydrochindolin ist in Wasser ziemlich leicht und farblos löslich. Alkalien und Natriumacetat scheiden aus der wässerigen Lösung vollkommen weisse, reine Dihydrochindolinbase aus.

Beim Titrieren des Dichlorhydrats mit Natriumhydroxyd bleibt die Lösung klar bis ungefähr die Hälfte der zur Neutralisation notwendigen Lauge zugesetzt ist: dies lässt auf die Existenz eines

Monochlorhydrates schliessen. Kristallisiert konnte ich dasselbe nicht erhalten, beim Ausfällen mit HCl entsteht immer das Dichlorhydrat. Beim Eindunsten einer wässerigen Lösung im Vacuum tritt Oxydation zu Chindolin ein.

Analysen.

0,2389 g Substanz verbrauchen zur Neutralisation
16,70 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumhydroxydlösung
= 0,0592 g Cl, und
nach dem Ansäuern mit Salpetersäure liefert die Lösung beim Fällen mit Silbernitrat . . . . . 0,2389 g AgCl
= 0,0591 g Cl.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_{15}H_{12}N_2)\,2\,HCl$	acidimetrisch	gravimetrisch
Cl = 24,88 %	24,78 %	24,73 %.

Versuche über die elektrolytische Reduktion des Chindolins zu einem Hydroderivat blieben erfolglos.

0,5 g Chindolin, 10 ccm konz. H_2SO_4, 60 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser wurden unter Anwendung eines Diaphragmas elektrolysiert.

Die dunkelgelbe Lösung wurde nach dem Durchleiten von 10 Ampèrestunden bei einer Stromstärke von 3 Amp. etwas heller. Die Lösung wurde alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und die getrocknete Lösung im Vacuum eingedunstet. Der grösste Teil des erhaltenen Körpers war aber unverändertes Chindolin, gemischt mit einer kleinen Menge von Dihydrochindolin; nach dem Umkristallisieren war nur noch Chindolin vorhanden.

Abänderungen der Versuchsbedingungen, wie Verlängerung der Einwirkungsdauer des Stromes, Anwendung von Quecksilberstatt Bleikathoden, Erwärmen oder Abkühlen des Elektrolyten, grössere oder kleinere Konzentration der Schwefelsäure blieben sämtlich ohne Erfolg; ebenso die Anwendung von hoher Stromdichte bei einer Lösung von 5 g Chindolin in 20 ccm salzsäuregashaltigem Eisessig.

Die elektrolytische Reduktion des Chindolins scheint demnach nicht vorteilhaft zu sein.

Derivate des Dihydrochindolins.

Bei der Darstellung des Dihydrochindolins zum Zwecke einer Weiterverarbeitung wurde etwas anders verfahren, als ich bei der Darstellung des analysenreinen Dihydrochindolins schilderte. Bei der Reduktion grösserer Mengen Chindolin wird viel Zinn verbraucht, auf 10 g Chindolin sind 80—90 g Zinn nötig. Die Entfernung solcher Zinnmassen mit Schwefelwasserstoff ist zeitraubend und es ist schwer aus den grossen Zinnsulfidrückständen, einen so leicht oxydierbaren Körper, wie das Dihydrochindolin mit guter Ausbeute auszuwaschen.

Ich suchte daher das Zinndoppelsalz aus der Reduktionsflüssigkeit zu isolieren, und kam zu folgender Arbeitsweise:

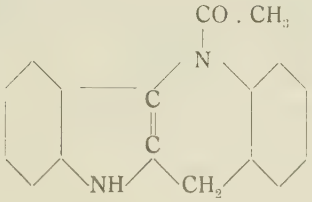
10 g Chindolin werden in 100 ccm Alkohol gelöst und in einem Rundkolben im Wasserbad erwärmt, alsdann werden 200 ccm konz. Salzsäure zugegeben und mit dem Eintragen von Zinn begonnen. Am Anfang scheidet sich entsprechend der Auflösung des Zinns ein dunkelgelb gefärbtes Zinndoppelsalz des Chindolins in immer reichlicherer Menge aus, so dass der Kolbeninhalt beinahe fest wird. Man erhitzt am Rückflusskühler bis, infolge der nun einsetzenden Reduktion, das gelbe Doppelsalz zum grössten Teil wieder verschwunden ist; dann wird der Kühler weggelassen, so dass der Alkohol verdampft. Nach und nach müssen noch ca. 100 ccm Salzsäure zugegeben werden. Nach ungefähr 5 Stunden ist die Flüssigkeit entfärbt und besitzt dann eine genügende Konzentration, so dass beim Abkühlen das farblose Zinndoppelsalz des Dihydrochindolins fast quantitativ auskristallisiert. Die Kristalle werden abgesaugt, sofort wieder auf der Nutsche in Wasser gelöst und dadurch vom beigemengten Zinn befreit. Die wasserklare Lösung wird dann wie üblich entzinnt, alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Das Extrakt wird im Wasserbad bei 40° vom Äther befreit, die so erhaltene Base ist vollkommen farblos und zur weiteren Verarbeitung genügend rein. Aus 10 g Chindolin werden auf diese Weise 8—9 g Dihydrochindolin erhalten.

Die Base muss sofort weiter verarbeitet werden, schon in kurzer Zeit, auch im Vacuumexsiccator tritt Oxydation ein.

Acetylderivate des Dihydrochindolins.

Das Dihydrochindolin bildet mit Essigsäureanhydrid in der Kälte, ein

13-Monoacetyl-5-13-Dihydrochindolin.



5 g Dihydrochindolinbase werden mit der fünffachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid übergossen. Unter Selbsterwärmung tritt Acetylierung ein. Starkes Erwärmen oder gar Sieden des Anhydrids muss sorgfältig vermieden werden, da sonst neben dem Mono- auch das Diacetylderivat entsteht. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das Acetylierungsprodukt mit Eiswasser geschüttelt bis Erstarren eintritt. Nach dem Trocknen im Vacuum und wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bildet das Monoacetyldihydrochindolin schöne grosse, farblose Nadeln, die bei 162° schmelzen.

Analyse.

1. 0,1168 g Substanz geben . . . . 0,3339 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.
2. 0,2074 g Substanz geben . . 20,15 ccm N bei 22,5° C und 733,4 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden.	
$C_{17}H_{14}N_2O$.	1.	2.
C = 77,82%	77,97%	—
H = 5,38%	5,69%	—
N = 10,69%	—	10,80%

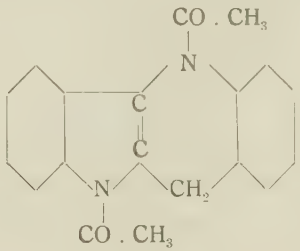
Das Monoacetyldihydrochindolin ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Erwärmen mit verdünntem Alkohol bewirkt teilweise Verseifung.

Das Monoacetyldihydrochindolin ist noch Base. Beim Lösen

in verdünnten Mineralsäuren tritt stets Verseifung und Oxydation unter Bildung von Chindolinsalzen ein. Versetzt man hingegen eine Lösung in Chloroform mit etwas konz. Perchlorsäure, so scheidet sich ein farbloses Perchlorat aus, das nach einiger Zeit durch Oxydation gelb gefärbt wird. Eine alkoholische Lösung wird mit Perchlorsäure auch sofort gelb gefärbt. Das kristallisierte Monoacetylderivat ist gegen Oxydationsmittel weit beständiger als das Dihydrochindolin, was als ein Beweis für die angenommene Stellung der Acetylgruppe am Pyridinstickstoff gelten kann.

Kocht man Dihydrochindolin mit Essigsäureanhydrid, so erhält man das

7-13-Diacetyl-5-13-Dihydrochindolin.



5 g Chindolin werden mit 25 ccm Essigsäureanhydrid 30 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Diacetylderivat mit Eiswasser gefällt und nach dem Trocknen aus Alkohol, in dem es bedeutend schwerer löslich ist als das Monoacetylderivat, umkristallisiert. Das Diacetaldihydrochindolin bildet grosse, kompakte, farblose Kristalle, vom Schmelzpunkt 235°.

Das Diacetyldihydrochindolin ist keine Base mehr, reagiert nicht mit Halogenen und lässt sich nur schwer verseifen. Nach mehrtägigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Chindolin.

Analysen.

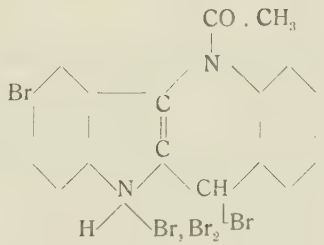
1. 0,1967 g Substanz geben . . . . 0,5419 g CO_2 und 0,0987 g H_2O.

2. 0,3067 g Substanz geben . . . . 0,8453 g CO_2 und 0,1572 g H_2O.
3. 0,2146 g Substanz geben . . . . . 18,25 ccm N bei 21° C und 731,5 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2O$.	Gefunden. 1.	2.	3.
C = 74,96 %	75,09 %	75,14 %	—
H = 5,31 %	5,61 %	5,73 %	—
N = 9,21 %	—	—	9,49 %

Bromderivate des Dihydrochindolins.

Zur Darstellung der Bromderivate des Dihydrochindolins ging ich vom Monoacetyldihydrochindolin aus. Das direkte Bromieren des so leicht oxydierbaren Dihydrochindolins versprach wenig Aussicht auf Erfolg, da man annehmen kann, dass das Brom in erster Linie eine Oxydation zu Chindolin bewirkt. Auch beim Acetylderivat war eine solche Oxydation nicht ausgeschlossen. Die primäre Oxydation tritt nun aber, wie die Untersuchung lehrte, nicht ein und es gelingt ein Bromderivat des hydrierten Chindolins zu erhalten. Bei der Einwirkung von Brom im Überschuss entsteht vorerst ein Perbromid etwa von der Formel,



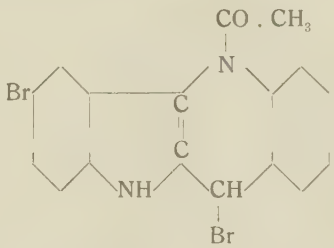
ein

13-Acetyl-5-10-Dibrom-5-13-Dihydrochindolin-13-Perbromhydrat.

Das Bromieren wird wie üblich in Eisessiglösung vorgenommen. Das Perbromhydrat darf aber zur Gewinnung der

bromierten Base nicht, wie das Bromchindolinbromhydrat mit Alkali behandelt werden. Mit Alkalien tritt tiefergehende Zersetzung ein, zum Teil Verseifung, zum Teil Austausch des 5-Broms gegen Hydroxyl, so dass ein einheitliche. Körper nicht mehr zu gewinnen ist. Das primäre Bromierungsprodukt wird abgesaugt und getrocknet. Schon im Exsiccator geht Brom und Bromwasserstoff fort. Zur Gewinnung der Base wird das in Wasser suspendierte Bromhydrat mit schwefliger Säure und mit Äther behandelt. Der Körper verliert dabei seine gelbe Farbe. Sobald alles farblos ist wird abfiltriert und getrocknet. Im Äther ist nur eine unwesentliche Menge der Base gelöst. Der getrocknete Körper kann aus Xylol kristallisiert werden und man erhält das

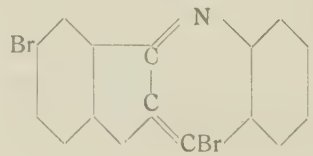
13-Acetyl-5-10-Dibrom-5-13-Dihydrochindolin



in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 242°. Das Acetyldibromdihydrochindolin kann auch dadurch kristallisiert werden, dass man es in der Kälte in Nitrobenzol löst und dann mit Äther in schönen, farblosen Nadeln fällt.

Das Acetyldibromdihydrochindolin ist noch Base und bildet mit starken Mineralsäuren dunkelgelbe Salze. Es verseift sich nur schwer: erst durch längeres Kochen mit 40%iger Schwefelsäure wird die Acetylgruppe abgespalten und unter gleichzeitiger Oxydation bildet sich das

5-10-Dibromchindolin.



Das bei der Verseifung erhaltene Sulfat des Dibromchindolins wird mit verdünntem Ammoniak umgesetzt. Das Dibromchindolin wird aus Xylol kristallisiert, und kommt daraus in grossen, gelblichen bei 221° schmelzenden Kristallen. Das Dibromchindolin ist Base und bildet dunkelgelbe Salze. Durch Alkalien wird der Körper verändert, indem ihm ein Teil des Broms entzogen wird. Die leichte Beweglichkeit dieses zweiten Bromatoms ist ein Beweis dafür, dass im beständigen Bromchindolin das Brom nicht im Pyridinkern, sondern im Benzolkern des Indolringes sitzt.

Analysen.

1. Acetyldibromdihydrochindolin.

1. 0,2147 g Substanz geben . . . . . 0,1930 g AgBr = 0,08213 g Br.
2. 0,1374 g Substanz geben . . . . . 0,1232 g AgBr = 0,05243 g Br.
3. 0,2752 g Substanz geben . . . . . 16,60 ccm N bei 22° u. 736.5 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden.		
$C_{17}H_{12}N_2OBr_2$	1.	2.	3.
N = 6,67 %	—	—	6,77 %
Br = 38,08 %	38,26 %	38,14 %	—

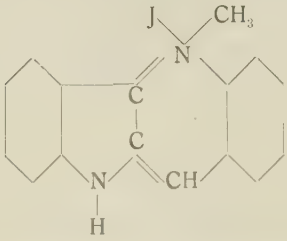
2. Dibromchindolin.

1. 0,1405 g Substanz geben . . . . . 0,1406 g AgBr = 0,05982 g Br.
2. 0,2470 g Substanz geben . . . . . 16,55 ccm N bei 23,5° u. 740,5 mm Druck.

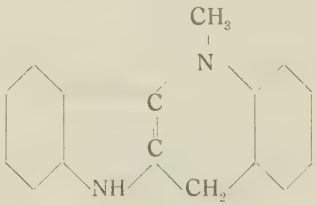
Berechnet für	Gefunden.	
$C_{15}H_8N_2Br_2$	1.	2.
Br. = 42,53 %	42,58 %	—
N = 7,47 %	—	7,50 %

Versuche zur Darstellung des 13-Methyl-5-13-Dihydrochindolins.

Das von *Boehringer*[1]) beschriebene Methylchindoliniumjodid,



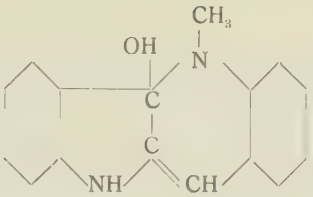
lässt sich beim Kochen mit konz. Salzsäure und Zinn zu einer farblosen Lösung des Zinndoppelsalzes des Methyldihydrochindolins reduzieren. Entzinnt man die Lösung, so lässt sich mit Alkali eine äusserst unbeständige, weisse Base ausfällen. Schon beim Eindunsten einer ätherischen Lösung im Vacuum tritt Gelbfärbung ein und es ist unmöglich ein kristallisiertes Produkt zu erhalten. Das unzweifelhaft zuerst in der farblosen Lösung enthaltene Methyldihydrochindolin



ist eine sehr starke Base und unter Anziehung von Kohlendioxyd und gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff bildet sich in kurzer Zeit das Methylchindoliniumcarbonat; daher die Gelbfärbung beim Eindunsten der farblosen Lösung. Beim Übergiessen des gelben, beim Verdunsten des Äthers erhaltenen Körpers mit Natronlauge entsteht die an ihrer charakteristischen Färbung leicht erkennt-

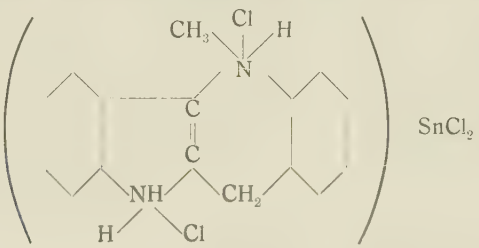
[1]) Inaug.-Diss. Basel, 1907, Seite 17.

liche Base von *Boehringer*[1]) und *Fichter* und *Probst*[2]), das Methylchindolanol



Die Bildung der rotgefärbten Base ist ein Beweis dafür, dass beim Reduzieren des Methylchindoliniumsalzes keine tiefergehende Zersetzung eingetreten ist.

Es gelang mir nun das Zinndoppelsalz des Dihydrochindolinchlormethylates, das bei der Reduktion primär entsteht, zu isolieren; das leicht lösliche Salz scheidet sich beim Sättigen der, von den Zinnrückständen abfiltrierten Reduktionsflüssigkeit mit Salzsäuregas aus, und bildet grosse in Wasser leichtlösliche, farblose Nadeln. Auch das Methyldihydrochindolin zeigt die Eigentümlichkeit des Dihydrochindolins, Stannochloriddoppelsalze zu bilden; das vorliegende entspricht dem Typus $(NH_4Cl)_2SnCl_2$. Die Analyse ergibt ein Dichlorhydrat, dem die Konstitution



zukommt. Auch aus dem reinen Zinndoppelsalz gelingt es nicht, die Base kristallisiert zu erhalten.

Analyse.

1. 0,2785 g Substanz geben . . . . . 0,0853 g SnO_2
2. 0,2300 g Substanz verbrauchen 18,75 ccm $\frac{n}{10}$ Natronlauge und geben . . . . . 0,2670 AgCl.

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1907, Seite 20. [2]) Ber. **40**, S. 3478.

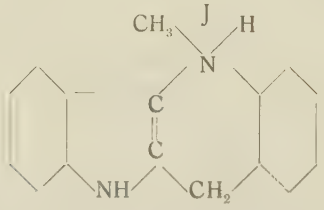
Berechnet für $(C_{16}H_{14}N_2)\,2\,HCl\,.\,SnCl_2$	Gefunden. 1.	2. acidim.	2. gravim.
Sn = 23,95%	24,13%	—	--
Cl = 28,54%	—	28,92%	28,70%

Ich versuchte noch durch direkte Methylierung der Dihydrochindolinbase zum Methyldihydrochindolin zu gelangen.

Wird Dihydrochindolin im Einschmelzrohr bei gewöhnlicher Temperatur mit Methyljodid in Reaktion gebracht, so tritt nach einiger Zeit die Bildung des Jodmethylates des Dihydrochindolins ein. Erwärmt darf zur Beschleunigung der Reaktion nicht werden, schon bei ca. 90° tritt unter Rotfärbung Verschmieren der Substanz ein. Mit besserer Ausbeute wird der Körper auf folgende Weise erhalten:

5 g Dihydrochindolinbase werden in einem kleinen mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen mit 10 g Methyljodid übergossen. Um die Einwirkung des Luftsauerstoffes auszuschliessen, wird während der ganzen Dauer der Methylierung in der Apparatur ein schwacher Wasserstoffstrom unterhalten. Nach zwei Tagen hat sich eine reichliche Menge des stark gefärbten

5-13-Dihydrochindolin-13-Jodmethylates



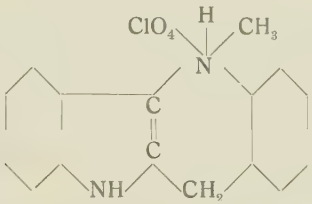
abgeschieden. Das Jodmethylat kann nicht unzersetzt umkristallisiert werden. Schon beim Erwärmen mit Wasser tritt Abscheidung einer öligen Substanz ein. Das Dihydrochindolinjodmethylat ist in Alkohol und Eisessig löslich. Die Analyse der direkt erhaltenen Kristalle ergab:

0,2326 g Substanz geben . . 0,1479 g AgJ = 0,07992 g J.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2J$.	Gefunden.
J = 35,05 %	34,36 %

Versetzt man die alkoholische Lösung des Jodmethylates mit Perchlorsäure, so kristallisiert nach kurzer Zeit das

13-Methyl-5-13-Dihydrochindolin-13-Perchlorat



in analysenreinen, goldglänzenden Kristallblättchen aus. Im Gegensatz zum Dichlorhydrat, enthält das Perchlorat des Methyldihydrochindolins nur ein Äquivalent Perchlorsäure. Aus dem Perchlorat entsteht mittels Alkalien die farblose Methyldihydrochindolinbase; aber auch hier gelang es nicht diese äusserst empfindliche Base analysenrein zu erhalten.

Analysen.

0,1901 g Substanz geben . . . . . 0,0835 g AgCl
= 0,02065 g Cl.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2ClO_4$.	Gefunden.
Cl = 10,60 %	10,86 %

Zusammenstellung der Resultate des II. Teiles.

1. Aus der Chindolincarbonsäure gelangt man durch Einwirkung von Zinkstaub in alkalischer Lösung über ein unbeständiges Reduktionsprodukt zum Chindolin mit guter Ausbeute.

2. Das Chindolin bildet, in Eisessiglösung mit einem Überschuss von Brom behandelt, ein

10-Bromchindolin-13-Perbromhydrat.

3. Durch Kristallisieren aus Alkohol gelangt man daraus zum 10-Bromchindolin-13-Bromhydrat und aus diesem, mit alkoholischem Alkali, ensteht endlich die Base, das 10-Bromchindolin.

4. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Chindolin in Eisessiglösung erhält man in der Kälte ein Chindolinnitrit, in der Siedehitze das 7-Nitrosochindolin, das keine Base mehr ist.

5. Durch Auflösen von Chindolin in konzentrierter siedender Salpetersäure erhält man ein

Dinitrochindolin, identisch mit dem Dinitroindolin von *Giraud*.

6. Durch Reduktion des Chindolins mit konzentrierter Salzsäure und Zinn erhält man das

5-13-Dihydrochindolin, eine starke, zweisäurige Base. Das Dihydrochindolin ist leicht oxydierbar. Luftsauerstoff, Salpetersäure, Chromsäure u. s. w. regenerieren Chindolin.

7. Das Dihydrochindolin bildet mit Essigsäureanhydrid zwei Acetylderivate. In der Kälte entsteht das 13-Monoacetyl-5-13-Dihydrochindolin; in der Siedehitze entsteht das 7-13-Diacetyl-5-13-Dihydrochindolin, das keine Base mehr ist, während das Monoacetylderivat noch basische Eigen-

schaften besitzt. Beide lassen sich mit Säuren verseifen, unter Bildung von Chindolin (unter gleichzeitiger Oxydation).

8. Mit Brom im Überschuss erhält man aus dem Monoacetyldihydrochindolin ein 13-Acetyl-5-10-Dibrom-5-13-Dihydrochindolin-13-Perbromhydrat, aus dem sich die Base, das 13-Acetyl-5-10-Dibrom-5-13-Dihydrochindolin gewinnen lässt.

9. Mit starker Schwefelsäure lässt sich das Acetyldibromdihydrochindolin verseifen. Man erhält das 5-10-Dibromchindolin, das mit Mineralsäuren Salze bildet.

10. Durch Reduktion des Methylchindoliniumjodids mit Zinn und Salzsäure gelangt man zu einer sehr unbeständigen Methyldihydrochindolinbase, die nicht in kristallisiertem Zustande erhalten werden kann.

11. Säure-Abkömmlinge dieser Methyl-Dihydrochindolinbase können isoliert werden, so das Stannochlorid-Doppelsalz des Methyldihydrochindolin-Dichlorhydrates.

12. Durch Methylieren der Dihydrochindolinbase gelangt man zum Methyl-Dihydrochindolin-Jodmethylat, aus dem man in alkoholischer Lösung mit Perchlorsäure das 13-Methyl-5-13-Dihydrochindolin-13-Perchlorat erhalten kann.

Vita.

Ich, Franz Josef Rohner, von Basel wurde am 31. März 1888 in Basel geboren, als Sohn des Josef Rohner, Chemiker, und dessen Ehefrau Elisa geb. Plattner. Nach Absolvierung der hiesigen Primarschule, des untern Gymnasiums und der obern Realschule bestand ich im Herbst 1906 die Maturitätsprüfung. Im Oktober 1906 erfolgte meine Immatrikulation an der Universität Basel, von welcher Zeit ab ich mich dem Studium der Chemie widmete.

Im Jahre 1905 gründete mein Vater in Pratteln (Baselland) eine chemische Fabrik und im Dezember 1907 verlegten meine Eltern ihren Wohnsitz nach Pratteln, wo auch ich zurzeit meinen Wohnort habe.

Seit Anfang Sommersemester 1909 arbeitete ich als Privatassistent von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Während dieser Zeit entstand auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Dissertation.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, für seine Bemühungen und Ratschläge meinen aufrichtigsten und bleibenden Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren:

Fr. Fichter, A. Fischer, Aug. Hagenbach, J. W. Müller, R. Nietzki, H. Preiswerk, H. Rupe, C. Schmid und H. Veillon.

Allen diesen Herren sei für ihre vielen Bemühungen mein herzlicher Dank ausgesprochen.